



Développement d'accumulateurs Li/S

Céline Barchasz

► **To cite this version:**

Céline Barchasz. Développement d'accumulateurs Li/S. Autre. Université Grenoble Alpes, 2011. Français. <NNT : 2011GRENI068>. <tel-00681504>

HAL Id: tel-00681504

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00681504>

Submitted on 21 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité: **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Présentée par

Céline BARCHASZ

Thèse dirigée par **Fannie ALLOIN** et

Co-dirigée par **Sébastien PATOUX**

Préparée au sein du Laboratoire Matériaux pour Batteries (CEA-LITEN) et du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) de Grenoble, dans l'école doctorale IMEP²

Développement d'accumulateurs lithium/soufre

Thèse soutenue publiquement le **25 octobre 2011**, devant le jury composé de:

Monsieur Dominique GUYOMARD

Directeur de recherche, IMN • Nantes, Président du jury

Madame Brigitte PECQUENARD

Maitre de conférences, ICMCB • Bordeaux, Rapporteur

Monsieur Jean-Marie TARASCON

Professeur, LRCS • Amiens, Rapporteur

Madame Fannie ALLOIN

Directrice de recherche, LEPMI • Grenoble, Directrice de thèse

Monsieur Sébastien PATOUX

Ingénieur-chercheur, CEA-LITEN • Grenoble, Co-directeur de thèse

Monsieur Jean-Claude LEPRETRE

Professeur, LEPMI • Grenoble, Examineur



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité: **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Présentée par

Céline BARCHASZ

Thèse dirigée par **Fannie ALLOIN** et
Co-dirigée par **Sébastien PATOUX**

Préparée au sein du Laboratoire Matériaux pour Batteries (CEA-LITEN) et du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) de Grenoble, dans l'école doctorale IMEP²

Développement d'accumulateurs lithium/soufre

Thèse soutenue publiquement le **25 octobre 2011**, devant le jury composé de:

Monsieur Dominique GUYOMARD

Directeur de recherche, IMN • Nantes, Président du jury

Madame Brigitte PECQUENARD

Maitre de conférences, ICMCB • Bordeaux, Rapporteur

Monsieur Jean-Marie TARASCON

Professeur, LRCS • Amiens, Rapporteur

Madame Fannie ALLOIN

Directrice de recherche, LEPMI • Grenoble, Directrice de thèse

Monsieur Sébastien PATOUX

Ingénieur-chercheur, CEA-LITEN • Grenoble, Co-directeur de thèse

Monsieur Jean-Claude LEPRETRE

Professeur, LEPMI • Grenoble, Examineur



« Quand on est à la recherche de belles choses,
tout ce que l'on *souffre* pour elles est beau »

Citation de Platon, Phèdre

Remerciements

Nous y voici ! L'heure des remerciements a sonné, et c'est avec grand plaisir que je m'attèle à la tâche ! Sorte de cerise sur le gâteau, mais exercice également délicat, tant il est difficile de témoigner, en quelques lignes, toute ma reconnaissance à l'ensemble des gens que j'ai côtoyé, qui m'ont aidée (et supportée !) tout au long de ces trois ans... (Aux oubliés, ne m'en veuillez pas trop !)

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux pour Batteries (LMB) du CEA-LITEN et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interface (LEPMI), tous deux basés à Grenoble.

Dans cette collaboration, je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Fannie Alloin, pour son investissement tout au long de cette thèse. Des premiers moments où je découvrais ce qu'était réellement un électrolyte, jusqu'à la rude épreuve de la rédaction, tu as toujours su m'écouter et me conseiller... tout en conservant bonne humeur, humour et surtout patience ! (et il en aura fallu !)

Je remercie également mon encadrant de thèse, Sébastien Patoux, sans qui je ne serais pas la chercheuse que je suis à l'heure actuelle. On m'avait parlé de ton encadrement de « choc » quand je suis arrivée au labo... et je n'ai pas été déçue ! Dynamique, disponible et brillant, quoi de mieux pour former une jeune thésarde qui débute... Alors pour le temps et la patience que tu m'auras consacrés, mais également pour tes précieux conseils, merci.

Je ne peux parler de mes deux encadrants officiels sans parler de Jean-Claude Leprêtre, mon encadrant non-officiel (dit bonus !), sans qui une bonne partie de ce travail n'aurait pas vu le jour. Tu as su me faire persévérer dans mes recherches, en me faisant souvent voir le verre à moitié plein, et non à moitié vide. Je voudrais donc te remercier pour avoir été un élément moteur de cette thèse, et pour m'avoir consacré quantité de temps et de patience.

Pour l'évaluation de ce travail et pour leurs conseils avisés, je tiens à remercier Madame Brigitte Pecquenard, maitre de conférences à l'Université de Bordeaux, et Monsieur Jean-Marie Tarascon, Professeur à l'Université de Picardie, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Monsieur Dominique Guyomard, Professeur à l'Institut des Matériaux de Nantes, pour avoir accepté la présidence de ce jury, mais également pour ses précieux conseils, le jour J et tout au long de ces trois ans.

Pour revenir sur ces trois années de thèse, je voudrais remercier tout le personnel de mes laboratoires « d'accueil », à savoir le « LBA » (LBA un jour, LBA toujours !) et le LEPMI, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions possibles. Une mention toute particulière pour tous ceux qui m'auront aidée, soutenue, conseillée, supportée :) ... Je pense en particulier aux Caroles et à Daniel, sans qui le « LBA » ne tournerait pas rond ! Merci à toutes les deux d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes (nombreuses !) questions... Merci également à Daniel pour sa gentillesse, sa bonne humeur à toute épreuve, et pour m'avoir fait partager un peu de son univers GF38... :) Un merci tout particulier à notre assistante de choc, j'ai nommé Super Kim, sans qui nous serions bien malheureux ! Pour leur coup de patte dans les manips, je remercie toute la « team Li/S », je cite Dana, Fred', Yves, Greg' et J.B. Pour leur collaboration dans cette thèse, je remercie Sébastien Martinet, Mickaël Dollé du CEMES, et Jean Dijon du LCRE, qui ont largement contribué à l'innovation sur ce sujet ! Je remercie également Cyril Cayron, Donatien Robert et Eric De vito du LCPEM pour les manips ô combien prometteuses (et longues !) de microscopie et d'XPS. Je remercie au passage Jean-Fred, Lionel et Yvan, pour les précieuses discussions que nous avons pu avoir sur différents sujets. Sans oublier Elise, mon enduiseuse en chef... même si nos électrodes n'ont pas toujours été une réussite, merci ! :)

De la même manière, j'ai été tout aussi ravie de travailler au LEPMI. Et je commencerais par remercier Denise Foscallo pour avoir (un certain nombre de fois !) rattrapé mes bêtises de thésarde débutante ! :) Je remercie également Carole Duboc et Florian Molton, du DCM, pour leurs analyses RPE. Je voudrais remercier tout particulièrement Laure Cointeaux, pour sa patience et son dévouement à toute épreuve, ainsi que Thibaut, Mannue, Seb', Duygu, ... pour leur accueil toujours chaleureux. Enfin, j'ai, en cette fin de thèse, une pensée toute particulière pour notre Mica, qui nous aura quittés bien trop tôt...

Pour en revenir au « LBA », je voudrais exprimer l'extrême plaisir que j'ai eu à préparer cette thèse dans ce laboratoire, dans la joie et la bonne humeur, le tout agrémenté par des pots de labo, des sorties ski ou « dancefloor », ou simplement des pauses café... J'ai passé trois années inoubliables, et ce labo est devenu, comme disait mon ex«+1» il n'y a pas si longtemps, une « véritable mine d'amis » ! Alors je n'oublierai pas de remercier de tout cœur les copains... j'ai nommé: Benj (& sa cuisine !), Thibaut & Elise (& les chatons !), Mélanie, Christophe (1K), Dodo (le chat), Etienne, La Machine, Cédric & Aurélie, Marc & Doro, Gilou & Nat', Charles & Sylwia (powodzenia !), Xav', Riri (& son confit !), Willy, Mic' & Come (& leurs blagues !),

Dana (& la pétanque !), Aurore (ma colloc' !)... et j'en oublie forcément ! J'ai une pensée toute particulière pour mon ex«+1», j'ai nommé Claire Fongy, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau ! Pensée également toute particulière pour le Dr Hélène Porthault (ou Porto :P), qui m'aura supportée pendant bien des années (et ce n'est pas fini !), à l'école, à la maison, en thèse, en voyage, ... J'ai eu beaucoup de plaisir à partager tout ces moments avec toi (et avec Mika !), alors surtout ne change pas... (de bord ! :))

Je n'en serais jamais arrivée là si je n'avais pas eu des parents en or... Alors je leur adresse mes plus sincères remerciements, pour leur amour inconditionnel et pour m'avoir supportée pendant toutes ces années... dans tous les sens du terme ! :) Et puis finalement, avec une maman spécialiste du LiLi-IonIon, ce sujet de thèse n'était qu'une évidence ! :) J'ai également une pensée particulière pour ma sœur adorée, j'ai nommé Marion, dite IonIon... :)

Pour finir, je dirais que « *derrière chaque femme se cache un « grand » homme* », proverbe bien connu... mais pas forcément en ces termes ! Alors je voudrais remercier Christophe, pour son soutien et pour sa patience durant cette thèse, pour me donner l'envie d'aller au-delà de mes limites (de manière générale mais surtout en rando ;)), pour avoir été mon homme au foyer pendant la période de rédaction ;) et pour m'apporter autant chaque jour, tout simplement...

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	<u>17</u>
<u>1 Etude bibliographique</u>	<u>25</u>
1.1 Contexte de l'étude.....	25
1.1.1 Les technologies d'accumulateurs électrochimiques	26
1.1.1.1 Principe de fonctionnement	26
1.1.1.2 Grandeurs caractéristiques.....	27
1.1.1.3 Les différents types d'accumulateurs	28
1.1.2 Les accumulateurs au lithium	30
1.1.2.1 Les accumulateurs lithium-ion (Li-ion).....	30
1.1.2.2 Les accumulateurs lithium-métal (Li-métal)	32
1.1.2.3 Accumulateurs Li-ion <i>vs.</i> accumulateurs Li-métal	34
1.1.2.4 Electrode de lithium métal: incontournable à l'avenir ?	37
1.2 L'accumulateur lithium/soufre (Li/S)	40
1.2.1 Principe d'un accumulateur Li/S.....	42
1.2.2 Limitations et inconvénients d'un accumulateur Li/S	47
1.2.3 Etat de l'art	52
1.2.3.1 Electrodes positives pour accumulateurs Li/S	52
1.2.3.2 Electrodes négatives pour accumulateurs Li/S	59
1.2.3.3 Electrolytes pour accumulateurs Li/S.....	60
1.3 Conclusion	67

2	<u>Optimisation d'électrodes positives pour accumulateurs Li/S</u>	75
2.1	Electrodes positives de soufre dites « fines »	75
2.1.1	Partie expérimentale - Préparation des électrodes positives fines et de leurs tests électrochimiques	75
2.1.1.1	Prétraitements de la matière active	76
2.1.1.2	Réalisation des électrodes	78
2.1.1.3	Tests électrochimiques des électrodes	80
2.1.2	Influence du séchage des électrodes	82
2.1.3	Caractérisations structurales et performances électrochimiques des matériaux d'électrodes	86
2.1.3.1	Influence de la source de soufre	86
2.1.3.2	Influence du prétraitement du soufre	88
2.1.4	Principales limitations du système	93
2.1.4.1	Ajout de polysulfures de lithium dans l'électrolyte	93
2.1.4.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	96
2.1.4.3	Microscopie électronique à balayage	103
2.1.5	Influence de l'additif conducteur électronique	106
2.1.5.1	Influence du pourcentage de conducteur électronique	106
2.1.5.2	Influence de la nature du conducteur électronique	109
2.1.6	Influence du calandrage de l'électrode	112
2.2	Electrodes positives de soufre dites « épaisses »	114
2.2.1	Partie expérimentale - Préparation des électrodes positives épaisses et de leurs tests électrochimiques	114
2.2.2	Performances électrochimiques des électrodes	117
2.2.2.1	Evaluation de l'intérêt des fibres de VGCF®	117
2.2.2.2	Détermination de l'épaisseur optimale des électrodes épaisses - Recherche de l'optimum grammage/capacité	120
2.2.2.3	Comparaison des formulations aqueuses et organiques	121
2.3	Conclusion	123
3	<u>Optimisation d'électrolytes liquides pour accumulateurs Li/S</u>	127
3.1	Electrolytes liquides conventionnels de type carbonate	128
3.1.1	Performances électrochimiques des électrodes de soufre	128
3.1.2	Compréhension des mécanismes limitants	130
3.1.3	Conclusion	134
3.2	Electrolytes liquides de type éther - étude du système LiTFSI - TEGDME - DIOX	135

3.2.1	Compatibilité des solvants de type éther vis-à-vis de l'électrode négative de lithium métal.....	135
3.2.2	Fenêtres de stabilité électrochimique du TEGDME et du DIOX.....	138
3.2.3	Optimisation du rapport TEGDME/DIOX	140
3.2.4	Problématique liée à l'utilisation du DIOX	143
3.2.4.1	Dégradation des performances électrochimiques.....	143
3.2.4.2	Mise en évidence de la polymérisation du DIOX	145
3.2.5	Influence de la concentration en sel de lithium	148
3.2.6	Influence des additifs d'électrolyte.....	152
3.2.6.1	Polysulfures de lithium (Li_2S_n).....	152
3.2.6.2	Nitrate de lithium (LiNO_3)	158
3.2.7	Conclusion.....	161
3.3	Formulations alternatives d'électrolytes liquides de type éther - Détermination de la nature optimale des solvants pour accumulateurs Li/S....	162
3.3.1	Solvants alternatifs de type éther - Caractéristiques et objectifs	162
3.3.2	Performances électrochimiques des solvants alternatifs	163
3.4	Conclusion	168
4	<u>Architectures alternatives pour accumulateurs Li/S</u>	173
4.1	Architectures alternatives pour électrodes positives.....	173
4.1.1	Démarche expérimentale - Description d'une cellule « tout-liquide ».....	173
4.1.2	Collecteurs de courant alternatifs pour cellule « tout-liquide »	176
4.1.3	Performances électrochimiques des cellules « tout-liquide »	178
4.1.3.1	Protocole de tests électrochimiques	178
4.1.3.2	Performances électrochimiques des cellules « tout-liquide ».....	180
4.1.3.3	Etude <i>post-mortem</i> des collecteurs de courant	186
4.1.4	Conclusion.....	187
4.2	Prototypages d'accumulateurs Li/S 1 Ah	189
4.2.1	Géométries pile bouton <i>vs.</i> prototype empilé	190
4.2.2	Partie expérimentale - Préparation des prototypes 1 Ah et de leurs tests électrochimiques	190
4.2.3	Performances électrochimiques des prototypes 1 Ah.....	192
4.2.3.1	Influence de la quantité d'électrolyte.....	193
4.2.3.2	Influence de la nature du séparateur	194
4.2.4	Conclusion.....	197
4.3	Conclusion	198

<u>5 Etude du mécanisme de décharge d'un accumulateur Li/S -</u>	
<u>Couplage UV-visible / HPLC / RPE</u>	<u>201</u>
5.1 Justification de notre démarche.....	201
5.1.1 Données de la littérature	201
5.1.2 Données expérimentales.....	203
5.2 Démarche expérimentale et étude préliminaire.....	209
5.2.1 Démarche expérimentale.....	209
5.2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	210
5.2.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance.....	215
5.3 Etude du mécanisme de réduction du soufre	221
5.3.1 Protocole expérimental.....	221
5.3.2 Résultats.....	223
5.3.3 Discussion.....	227
5.3.3.1 Polarisation à 3 V <i>vs.</i> Li ⁺ /Li.....	227
5.3.3.2 Polarisation à 2,4 V <i>vs.</i> Li ⁺ /Li.....	227
5.3.3.3 Polarisation à 2,3 V <i>vs.</i> Li ⁺ /Li.....	228
5.3.3.4 Polarisation à 2,1 V <i>vs.</i> Li ⁺ /Li.....	229
5.3.3.5 Polarisation à 1,95 et 1,5 V <i>vs.</i> Li ⁺ /Li.....	230
5.3.4 Bilan - Proposition d'un mécanisme de réduction du soufre	232
5.4 Conclusion	236
<u>Conclusion générale</u>	<u>239</u>

Introduction générale

L'heure est à la protection de l'environnement et au développement des énergies propres et renouvelables. Il devient crucial, pour lutter contre le réchauffement climatique, de limiter les émissions de gaz à effet de serre, en réduisant notamment les consommations de charbon, de gaz et de pétrole. Dans ce contexte, des sources d'énergie alternatives, telles que l'éolien et le photovoltaïque, sont perçues comme des solutions incontournables qu'il faut développer, fiabiliser et généraliser.¹ En revanche, ces sources d'énergie intermittentes doivent impérativement être couplées à des systèmes de stockage de l'énergie pour pallier l'absence de soleil ou de vent, et assurer ainsi une disponibilité continue de l'énergie.

L'heure est également au « high-tech » et à la mobilité croissante. Les appareils électroniques sont omniprésents et en perpétuelle évolution. Les utilisateurs recherchent des systèmes toujours plus puissants, autonomes et miniaturisés, ce qui nécessite un effort constant d'amélioration des composants, notamment en ce qui concerne les systèmes de stockage de l'énergie.

L'heure est enfin aux économies d'énergies fossiles. En effet, la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, et cette tendance est accentuée par l'émergence de nombreux pays dans le monde.² Ainsi, les ressources en énergies fossiles s'amenuisent, et il est grand temps de commencer à les économiser. Les réserves connues de pétrole et de gaz sont, à l'heure actuelle, estimées respectivement à 40 et 90 ans, ce qui représente à peine quelques générations.³

Cette raréfaction des énergies fossiles inquiète le secteur automobile, tandis que la pollution engendrée par ce dernier suscite de nombreuses réflexions. Le véhicule constitue donc un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle. Ainsi, la plupart des constructeurs

automobiles (Toyota, Renault-Nissan, Peugeot-Citroën, Ford, ...) se lance dans le développement de véhicules électriques ou hybrides, l'objectif étant de limiter conjointement leur consommation en énergies fossiles et leurs rejets de gaz à effet de serre.

Les véhicules électriques ne sont pas nouveaux sur le marché de l'automobile, puisque la première édition date de 1899 (batterie au plomb (Pb)).⁴ Toutefois, l'activité s'est considérablement développée au cours des dernières années, depuis, entre autres, la prise de conscience des problèmes écologiques. Ainsi, les investissements dans ce domaine se sont multipliés au cours des dix dernières années, comme en témoigne la Figure 0-1-a.

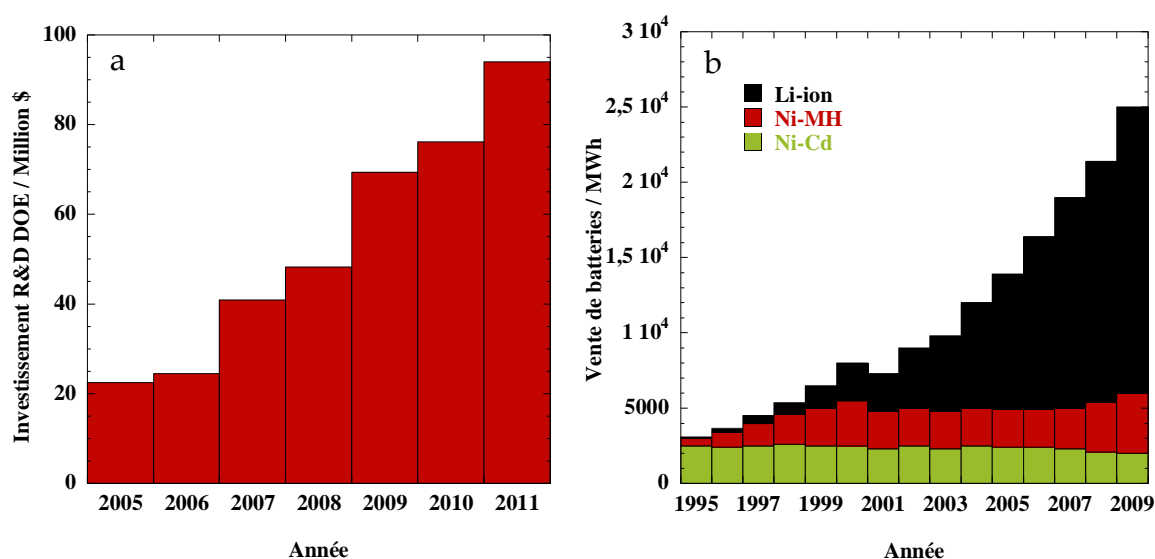


Figure 0-1. A gauche (a), évolution, au cours des dernières années, de l'investissement du DOE (Department of Energy) américain, dans la recherche et le développement de systèmes de stockage de l'énergie.^{5,6} A droite (b), évolution du nombre de MWh de batteries vendus par an, répartis entre les différentes technologies d'accumulateurs.⁷ Li-ion = accumulateur lithium-ion, Ni-MH = accumulateur nickel-hydrure métallique, Ni-Cd = accumulateur nickel-cadmium.

Le développement des véhicules électriques et hybrides fait dorénavant l'objet de nombreux partenariats entre constructeurs automobiles et fabricants de batteries. Nous pouvons, par exemple, citer les alliances Toyota-Tesla Motors, Samsung-Bosch, Nissan-NEC (AESC), General Motors-LG Chem.^{8,9,10,11} Et nous assistons actuellement à une course aux investissements pour le développement de batteries.

Les accumulateurs électrochimiques lithium-ion (Li-ion) suscitent un intérêt croissant, en raison de leurs densités d'énergie (massique et volumique) attractives (Figure 0-1-b). Commercialisés depuis 1991 (Sony), les accumulateurs Li-ion offrent des performances bien meilleures en comparaison des autres systèmes de stockage (Pb, Ni-Cd, Ni-MH, jusqu'à 250 Wh.kg⁻¹ pour le Li-ion, contre au plus 100 Wh.kg⁻¹ pour les autres technologies). Ainsi, les accumulateurs Li-ion sont déjà largement

utilisés dans les appareils électroniques.¹² Les parts de marché (en MWh), qui leurs sont consacrées, sont ainsi passées de 16% (40% en US\$) en 1999, à près de 82% (75% en US\$) en 2010, témoignant de l'engouement pour cette technologie.¹³

Cet intérêt pour le Li-ion est accentué par le développement massif des véhicules électriques et hybrides. En effet, cette technologie est pressentie pour équiper les prochaines générations de véhicules, en raison de ses performances et potentialités. Ainsi, les accumulateurs Li-ion viennent progressivement remplacer les accumulateurs au nickel, qui équipaient majoritairement les véhicules électriques et hybrides depuis les années 1990 (Ni-MH essentiellement).^{7,13}

En dépit du nombre important de recherches sur le sujet, il semble que la technologie d'accumulateurs Li-ion ait quasiment atteint un plafonnement de ses performances.¹⁴ Les densités d'énergie massiques actuelles sont de l'ordre de 250 Wh.kg^{-1} (600 Wh.L^{-1}) à l'échelle de la cellule. Cependant, ces performances ne suffiront pas à satisfaire pleinement les besoins identifiés pour les batteries de véhicules électriques. Le Tableau 0-1 permet effectivement de comparer les performances ciblées, avec celles des accumulateurs Li-ion actuels.

Tableau 0-1. Performances actuelles des accumulateurs Li-ion, en comparaison des performances ciblées pour une application véhicule électrique (viable). Les paramètres actuellement limitants sont identifiés en rouge. ^{5,15} EV = véhicule électrique.

	Performances Li-ion	Cible EV
Densité d'énergie massique	100-250 Wh.kg ⁻¹	500 Wh.kg⁻¹
Densité d'énergie volumique	300-600 Wh.L ⁻¹	1000 Wh.L⁻¹
Nombre de cycles	1000	1000
Durée de vie	5-8 ans	10-15 ans
Plage de température	-40 / +60°C	-40 / +85°C
Prix (cellule 40 kWh)	1000-2000 US\$.kWh ⁻¹	100 US\$.kWh⁻¹

Ces valeurs cibles ont été définies de telle sorte que le véhicule électrique devienne viable sur le long terme (par rapport au moteur thermique largement éprouvé), et attractif pour le grand public en termes d'autonomie, de coût d'achat et de facilité d'utilisation. Ainsi, les données de ce tableau permettent d'identifier les principales limites des accumulateurs Li-ion actuels, qui concernent principalement les paramètres coût et densité d'énergie massique.

Dans l'optique, entre autres, d'étendre l'autonomie de ces véhicules électriques, les recherches se tournent actuellement vers l'utilisation de nouvelles chimies à base de lithium, qui offrent des potentialités supérieures aux systèmes Li-ion. L'accumulateur lithium/soufre (Li/S) constitue l'une des technologies pressenties pour assurer le futur des accumulateurs Li-ion conventionnels, et fait l'objet, depuis quelques années, d'une attention toute particulière.

Introduction générale

Cette technologie Li/S devrait permettre d'atteindre, selon les prévisions, des densités d'énergie proches de 600 Wh.kg^{-1} (pas de gain pressenti en énergie volumique par rapport aux accumulateurs Li-ion actuels), grâce à la capacité de stockage massique du soufre très importante. Ainsi, l'utilisation de ce genre de système pourrait permettre, s'il arrive à maturité, d'obtenir plus du double de l'autonomie obtenue en Li-ion, à poids constant de batteries dans le véhicule.¹⁶ L'intérêt d'un tel système vient également de l'utilisation de soufre élémentaire en tant que matériau actif, qui présente l'avantage d'être à la fois abondant et bon marché, par rapport aux matériaux conventionnels du Li-ion (Tableau 0-2).

Tableau 0-2. Prix des matières premières employées dans les électrodes positives d'accumulateurs au lithium.¹⁷

	Fer	Cobalt	Manganèse	Nickel	Soufre
Prix / US\$.t ⁻¹	135	41 850	564	12 350	28

La diminution du coût de la matière active d'électrode positive devrait permettre de ramener le coût de fabrication total de la batterie sous les $300 \text{ US}\$.kWh^{-1}$.¹⁸ Ainsi, ce type d'accumulateur semble remplir à la fois les critères de coût et d'autonomie requis pour une utilisation grand public du véhicule électrique. Par conséquent, l'accumulateur Li/S s'impose, à l'heure actuelle, comme une alternative prometteuse au Li-ion, et reçoit, depuis plusieurs années, une attention croissante de la part des équipes de recherche dans le monde entier.¹⁴

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte dynamique de développement des batteries au lithium (Li-ion et Li/S). Il s'est déroulé au sein de deux laboratoires: le Laboratoire des Matériaux pour Batteries (LMB, CEA-LITEN, Grenoble) et le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI, Grenoble). Cette collaboration a permis d'associer les compétences de chacun des laboratoires, celles du LMB dans le domaine des matériaux et assemblage d'accumulateurs Li-ion, à celles du LEPMI dans le domaine de la préparation et de la caractérisation des électrolytes et des interfaces pour accumulateur au lithium.

Ces travaux de thèse ont marqué le démarrage de la thématique Li/S au LMB, de même qu'au LEPMI, et l'objectif était d'initier des pistes de recherche et de développement sur ce sujet. Il a fallu comprendre le fonctionnement de cette technologie particulière, afin de mieux l'appréhender et de prétendre l'optimiser. Ainsi, les travaux de thèse ont tout d'abord consisté en la compréhension du fonctionnement de l'accumulateur Li/S, connu pour sa complexité et l'originalité de son fonctionnement. Il s'agissait d'identifier les paramètres influant sur les performances du système, et de dégager des axes possibles d'amélioration. La meilleure compréhension de ce système nous a ensuite permis de l'optimiser. Nous présentons donc, dans ce manuscrit, les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, au travers de cinq chapitres.

Introduction générale

Le premier chapitre est consacré à une revue de l'état de l'art. Les différentes technologies d'accumulateurs sont présentées et comparées. Un soin particulier est accordé à la présentation des accumulateurs au lithium, ce qui nous a permis de positionner le sujet de thèse dans son contexte. Enfin, un état de l'art conséquent de la technologie Li/S est présenté. Il permet d'identifier les différents axes d'amélioration possibles, tels que rapportés dans la littérature.

Le second chapitre se focalise sur l'étude de l'électrode positive, de la préparation de ses matériaux et de sa mise en forme. La majeure partie de l'étude a été réalisée en électrodes fines, en cherchant plutôt à comprendre le fonctionnement du système, qu'à obtenir des performances élevées. Ce chapitre présente donc l'effet du prétraitement de la matière active, des additifs carbonés, et de la mise en forme de l'électrode, sur les performances électrochimiques des cellules Li/S. Ces travaux n'ont pas tant permis d'optimiser le système, même si quelques avancées ont pu être faites. Ils ont surtout permis une avancée importante en termes de compréhension du système et de maîtrise des paramètres limitants. Enfin, la préparation d'électrodes positives plus épaisses a également fait l'objet d'études, dans l'optique d'estimer, à l'issue de cette thèse, la densité d'énergie massique de nos accumulateurs Li/S.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'électrolyte organique, et des caractéristiques requises pour ce dernier. Comme mentionné ci-dessus, l'accumulateur Li/S possède un fonctionnement quelque peu original, dans lequel l'électrolyte possède un rôle clef. Ainsi, l'influence des composants (solvant, sel de lithium, additif) a été étudiée, et la formulation de l'électrolyte optimisée.

Ces travaux nous ont donc renseignés sur les paramètres limitants de l'accumulateur Li/S, et sur les points critiques à améliorer. Ainsi, nous présentons, dans le quatrième chapitre, une géométrie d'électrode positive alternative, développée pour pallier les limitations préalablement identifiées. Nous présentons également les résultats obtenus pour le prototypage d'accumulateurs Li/S de 1 Ah, visant à déterminer la densité d'énergie massique de nos cellules Li/S optimisées.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la présentation de travaux fondamentaux, visant à étudier le mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S. En effet, au vue des données de la littérature, le sujet était controversé, et ce malgré les quelques dizaines d'années de recherche dans le domaine. Nous avons souhaité consacrer une partie du travail de thèse à cette problématique, et nous proposons, à l'issue de ce chapitre, un mécanisme de décharge possible de l'accumulateur Li/S. Nous confirmons également, grâce à ces travaux, les conclusions tirées des chapitres précédents quant aux limitations du système.

- ¹ - <http://www2.ademe.fr/>
- ² - *World Energy Outlook 2009*, IEA, <http://www.iea.org/>
- ³ - B. Tamain, « Les enjeux de l'énergie de demain », *Ecole Energie et Recherche 2010*, Roscoff, France, 29 mars 2010
- ⁴ - M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature*, **451** (2008) 652-657
- ⁵ - J. Barnes, « Vehicle technologies program », *Batteries 2010*, Cannes, France, 1 octobre 2010
- ⁶ - <http://energy.gov/>
- ⁷ - A. Madani, « Use and developement of battery systems for HEV, EV and PHEV », *Batteries 2010*, Cannes, France, 1 octobre 2010
- ⁸ - <http://www.renault.com/fr/capeco2/vehicule-electrique/>
- ⁹ - <http://www.usinenouvelle.com/>
- ¹⁰ - <http://www.nissan-global.com/>
- ¹¹ - <http://www.gm.com/>
- ¹² - J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367
- ¹³ - C. Pillot, « Main trends for rechargeable battery market 2009-2020 », *Batteries 2010*, Cannes, France, 29 septembre 2010
- ¹⁴ - B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 691-714
- ¹⁵ - J. Pluchet, « Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules au Japon », *Ambassade de France*, 2010
- ¹⁶ - H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources*, **9** (1983) 281-287
- ¹⁷ - B. Scrosati, « New generation of lithium batteries: towards doubling the energy density of the present technology », *Batteries 2010*, Cannes, France, 01 octobre 2010
- ¹⁸ - G. Ivanov, « LiS - Is the ball ready to run with? », *Battery Energy Storage Technology*, (2005) 97-102

1 Etude bibliographique

Nous présentons, dans ce chapitre, les différentes technologies d'accumulateurs actuellement sur le marché ou en développement. En particulier, nous nous attachons à décrire les différentes technologies d'accumulateurs au lithium, étudiées depuis plus de 40 ans, et suscitant un intérêt toujours croissant.¹² Nous nous intéressons plus particulièrement au principe de l'accumulateur Li/S, à son fonctionnement, ses avantages et ses inconvénients. Un état de l'art de la technique est ensuite dressé, de manière à dégager les principaux axes de recherche actuels et les voies d'amélioration décrites dans la littérature.

1.1 Contexte de l'étude

Raréfaction des énergies fossiles, réchauffement climatique, pollution de l'air... Autant de sujets préoccupants qui sont actuellement mis sur le devant de la scène. L'heure est à la protection de l'environnement. Dans ce contexte, les véhicules hybrides (HEV ou PHEV) ou électriques (EV) apparaissent comme une solution quasi incontournable. L'enjeu majeur est maintenant de développer des systèmes de stockage de l'énergie, permettant d'atteindre une autonomie séduisante, condition *sine qua non* pour que cette technologie attire les consommateurs et émerge.

En parallèle, l'électronique portable connaît un engouement croissant, et l'heure est à la mobilité permanente. Les utilisateurs sont à la recherche de technologies « high tech » toujours plus puissantes, autonomes et miniatures. Ainsi, le développement de ces technologies portables, ordinateurs, téléphones mobiles, nécessitent un perpétuel effort d'amélioration des systèmes de stockage de l'énergie. La section suivante est donc consacrée à une présentation des différentes familles d'accumulateurs, de leur principe de fonctionnement et de leurs applications.

1.1.1 Les technologies d'accumulateurs électrochimiques

1.1.1.1 Principe de fonctionnement

A la différence d'une pile, un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet la conversion réversible d'énergie électrique en énergie chimique. En charge, l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique, *via* des réactions d'oxydoréduction. Au contraire, lorsque l'élément fonctionne en mode générateur, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique, et les réactions inverses se produisent aux électrodes.

Un accumulateur est donc constitué de deux électrodes, au sein desquelles se produisent les réactions électrochimiques d'oxydoréduction, et qui permettent de stocker les électrons, vecteurs du courant électrique. Il est également composé d'un électrolyte, qui permet le transport des espèces ioniques d'une électrode à l'autre, et qui doit être isolant électronique afin d'assurer le passage des électrons *via* le circuit électrique extérieur. Enfin, des collecteurs de courant, bons conducteurs électroniques, sont présents à chaque électrode. Une représentation schématique d'un accumulateur est présentée sur la Figure 1-1, récapitulant le principe de fonctionnement de ce dernier, en décharge (a) et en charge (b).

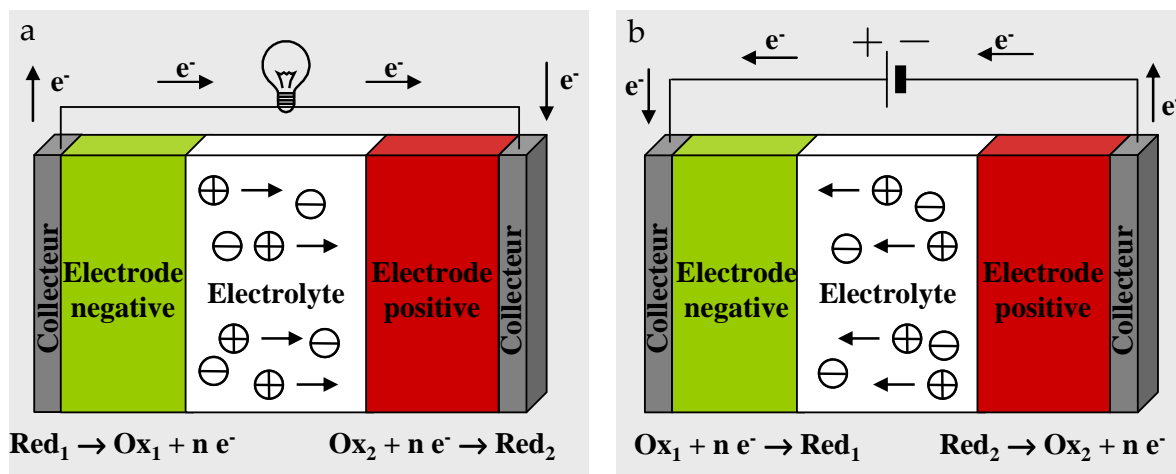


Figure 1-1. Représentation schématique d'un accumulateur, ainsi que de son principe de fonctionnement, en décharge (a) et en charge (b).

En toute rigueur, la dénomination « batterie », couramment employée, désigne un ensemble d'accumulateurs électrochimiques assemblés en série ou en parallèle, et l'on parle alors de « batterie d'accumulateurs ». Par la suite, il est plutôt fait mention d'accumulateurs, en référence à l'élément unitaire étudié (composé de deux électrodes et d'un électrolyte).

Concernant les réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes, en décharge, l'électrode positive est le lieu de réactions de réduction (d'où le nom courant de cathode), tandis que l'électrode négative est le siège de réactions d'oxydation (d'où la dénomination courante d'anode). En revanche, en charge, les réactions aux électrodes sont inversées: l'électrode positive subit une oxydation, tandis que l'électrode négative subit une réduction.

1.1.1.2 Grandeurs caractéristiques

Un accumulateur électrochimique est défini par plusieurs grandeurs, qui permettent de le caractériser:

- La tension, en Volt, est fixée par les potentiels d'oxydoréduction du couple d'électrodes en présence. En effet, les réactions électrochimiques se produisent à des potentiels redox définis par la thermodynamique (en l'absence de surtensions). Ainsi, chaque électrode est définie par son potentiel de fonctionnement, et la tension globale de l'accumulateur est liée à la différence entre les potentiels des deux électrodes. Elle est généralement de quelques volts pour un élément, mais peut atteindre plusieurs dizaines ou centaines de volts pour une batterie d'accumulateurs.
- La capacité de stockage massique, exprimée classiquement en mAh.g^{-1} ou Ah.kg^{-1} , correspond à la quantité d'électricité qui peut être stockée par gramme ou kilogramme de matériau actif dans l'électrode. Cette capacité peut être déduite du nombre d'électrons échangés par gramme de matériau. Ainsi, il s'agit d'une caractéristique intrinsèque des matériaux constitutifs des électrodes.
- La capacité d'un accumulateur s'exprime généralement en Ah. L'énergie stockée s'exprime quant à elle en Wh, et correspond au produit de la capacité par la tension de l'élément.
- La densité d'énergie massique, en Wh.kg^{-1} , correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse d'accumulateur. La densité d'énergie volumique est également un paramètre important, et s'exprime classiquement en Wh.L^{-1} . Ces grandeurs sont bien évidemment très importantes, puisqu'elles fixent la quantité d'électricité que peut restituer un accumulateur en fonction de ses dimensions (poids et volume). Elles sont elles-mêmes dépendantes de la capacité de stockage massique des électrodes et de la tension de décharge de l'accumulateur.

- Le rendement, ou efficacité coulombique, généralement sans dimension ou exprimé en pourcentage, correspond au rapport entre la capacité restituée par l'accumulateur en mode générateur, et celle qu'il faut fournir pour le charger. Ainsi, une efficacité coulombique proche de 100% est recherchée, afin de ne pas perdre trop d'énergie entre la charge et la décharge des éléments.
- L'autodécharge d'une batterie est essentiellement liée à la présence de réactions parasites au sein du système électrochimique, généralement entre les électrodes et l'électrolyte. Celle-ci, souvent exprimée en pourcentage, représente la perte de capacité et donc d'énergie qui peut s'opérer au sein de la cellule, et est fonction du type d'accumulateur, du temps de stockage, de la température, ... L'autodécharge peut être réversible, et une simple charge permet de compenser la perte d'énergie, mais elle peut aussi être irréversible.

1.1.1.3 Les différents types d'accumulateurs

Les recherches sur les accumulateurs électrochimiques ne datent pas d'hier, puisque les premières expériences remontent au XIX^{ème} siècle.¹⁹ Actuellement, plusieurs technologies d'accumulateurs rechargeables sont commercialisées. Le Tableau 1-1 présente un récapitulatif de leurs principales caractéristiques.

Tableau 1-1. Récapitulatif des principales caractéristiques des accumulateurs rechargeables commerciaux.¹⁹⁻²⁰⁻²¹

	Plomb-acide (Pb)	Nickel-Cadmium (Ni-Cd)	Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH)	Lithium-ion (Li-ion)	Lithium-métal (Li-métal)
Electrode positive	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	LiCoO ₂	V ₂ O ₅
Electrode négative	Pb	Cd	MH	C ₆	Li métal
Tension / V	2	1,2	1,2	3,6	3
Densité d'énergie massique / Wh.kg ⁻¹	30-50	45-80	60-110	120-250	110-210
Densité d'énergie volumique / Wh.L ⁻¹	75-120	80-150	220-330	300-600	220-330
Nombre de cycles	400-1200	2000	1500	500-2000	200-300
Température de fonctionnement	-20 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C	0 à 60°C
Coûts / €.KWh ⁻¹	200-250	600	1500-2000	1000-2000	1500-2000
Autodécharge / %	5	20	30	10	10
Avantages	Faible coût Autodécharge Puissance Recyclage	Fiabilité Performances à froid Puissance	Densité d'énergie Cyclabilité	Tension et densité d'énergie Cyclabilité	Densité d'énergie Batteries flexibles
Inconvénients	Faible énergie	Faible énergie Toxicité	Autodécharge Coût	Recyclage Sécurité Coût	Performances à froid Coût

Etude bibliographique

Les technologies lithium présentent les meilleures caractéristiques en termes de densités d'énergie massique et volumique. Ces technologies sont donc préférentiellement choisies pour des applications nomades, telles que la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables. En revanche, en raison du coût important de ce type d'accumulateurs, les autres technologies de stockage trouvent encore de nombreuses applications à l'heure actuelle. Les batteries Pb sont souvent préférées pour les applications stationnaires (ex: photovoltaïque), ou pour le démarrage des véhicules. En ce qui concerne les accumulateurs Ni-Cd ou Ni-MH, ceux-ci sont encore utilisés, en raison de leurs faibles coûts et de leur fiabilité, principalement dans l'outillage portatif de puissance ou dans les véhicules HEV actuels. Le diagramme présenté sur la Figure 1-2 permet de rendre compte des différences entre les technologies d'accumulateurs rechargeables, en termes de densités d'énergie massique et volumique.

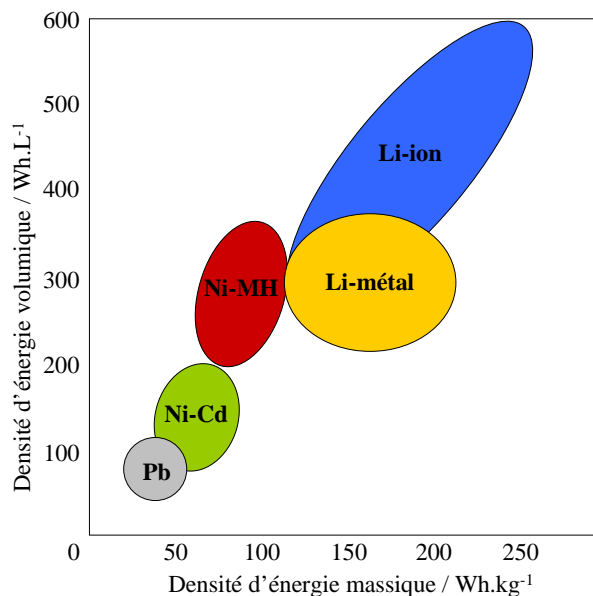


Figure 1-2. Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs rechargeables, en termes de densités d'énergie massique et volumique.

Ce diagramme permet de mettre en avant l'intérêt des accumulateurs au lithium par rapport aux autres systèmes de stockage, expliquant notamment l'engouement actuel pour ces technologies. Celles-ci sont effectivement de plus en plus utilisées comme sources d'énergie autonomes en remplacement du Ni-Cd et du Ni-MH, en raison de leurs densités d'énergie séduisantes.

Après ces quelques généralités sur les différentes technologies d'accumulateurs, le paragraphe suivant se focalise sur les accumulateurs au lithium, leur fonctionnement et les différents matériaux mis en jeu.

1.1.2 Les accumulateurs au lithium

Le lithium est l'élément solide le plus léger du tableau périodique, avec une masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces caractéristiques lui confèrent une capacité spécifique de stockage attractive de 3860 mAh.g^{-1} . De plus, il s'agit de l'élément métallique le plus réducteur, qui présente un potentiel électrochimique (couple Li^+/Li) de $-3,04 \text{ V vs. ENH}$. L'utilisation de ce matériau en tant qu'électrode négative permet d'obtenir des accumulateurs de tension pouvant aller jusqu'à 4 à 5 V. Combinant donc une capacité spécifique de stockage élevée avec une différence de potentiel importante, les accumulateurs au lithium offrent une densité d'énergie massique attractive.

En développement depuis les années 70, les accumulateurs au lithium peuvent être divisés en deux catégories: les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) et les accumulateurs lithium-métal (Li-métal), différant par leurs matériaux d'électrodes.¹²

1.1.2.1 Les accumulateurs lithium-ion (Li-ion)

Les accumulateurs Li-ion se distinguent des accumulateurs Li-métal par le fait que le lithium n'est théoriquement jamais présent sous forme métallique dans le système (électrode ou électrolyte).¹² Le lithium est uniquement présent sous forme ionique, et s'insère successivement dans les matériaux d'électrodes positive ou négative (appelés également matériaux d'insertion). Lors de la charge, le lithium est extrait de l'électrode positive, et s'insère dans l'électrode négative, tout en se déplaçant au travers de l'électrolyte (par diffusion et migration), toujours sous forme ionique. Le processus inverse se produit en décharge, c'est-à-dire que les ions lithium se désinsèrent de l'électrode négative, et s'intercalent dans la structure hôte du matériau d'électrode positive. Ce mécanisme de charge/décharge est aussi appelé « rocking-chair », en rapport avec le transport réversible des ions lithium d'une électrode à l'autre. Un schéma de principe est présenté sur la Figure 1-3.

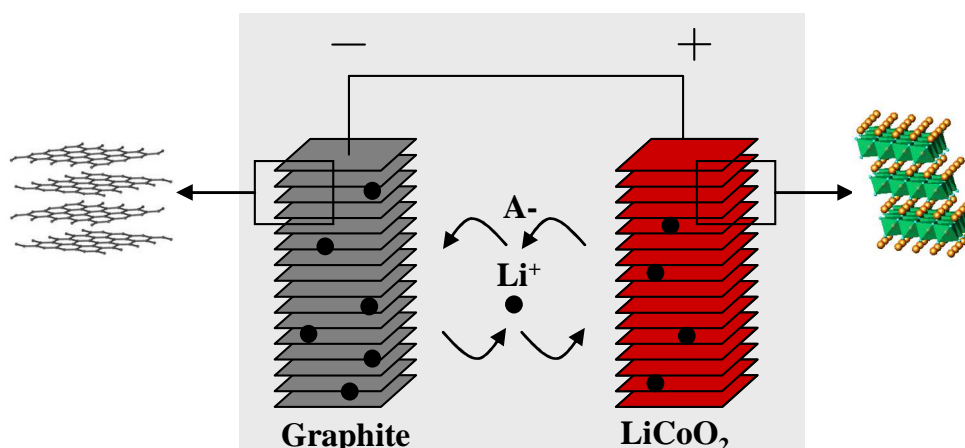


Figure 1-3. Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion. L'élément lithium se trouve uniquement sous forme ionique: solvato par les molécules de solvant dans l'électrolyte, ou bien à l'état solide lorsqu'il est inséré dans les matériaux d'électrode.

Depuis la commercialisation du premier accumulateur Li-ion par Sony en 1991,⁴ le marché est dominé par la technologie basée sur l'utilisation du couple oxyde de cobalt lithié LiCoO₂ (ou homologue de même structure cristallographique, *i.e.* oxyde lamellaire de type LiMO₂) à l'électrode positive, et graphite à l'électrode négative. Le lithium est initialement contenu dans l'oxyde lithié, et l'accumulateur se trouve à l'état déchargé. La tension nominale des accumulateurs commerciaux est voisine de 3,6 V, contre 1,5 V pour la plupart des autres systèmes (Ni-Cd, Ni-MH, etc.). Les densités d'énergie volumique et massique sont comprises entre 300-600 Wh.L⁻¹ et 120-250 Wh.kg⁻¹, ces valeurs étant les plus élevées parmi tous les systèmes de stockage commercialisés à ce jour. Les accumulateurs Li-ion présentent également l'avantage d'une faible autodécharge et d'une durée de vie élevée (500, voire 1000 cycles).

Cependant, cette famille d'accumulateurs présente également un certain nombre d'inconvénients. Les matériaux actifs, tels que les oxydes de cobalt, de même que l'électrolyte (basé sur l'utilisation du sel LiPF₆), sont connus pour être relativement onéreux, et potentiellement dangereux lors de l'utilisation abusive de l'accumulateur (surchauffe, surcharge). En parallèle, le graphite présente l'inconvénient de limiter la puissance tolérée par les cellules en charge. Ainsi, d'autres matériaux actifs sont actuellement envisagés, voire même commercialisés, afin de pallier les limitations notoires. Une vue d'ensemble des différents matériaux d'électrodes positives et négatives, utilisables dans les accumulateurs Li-ion rechargeables, est présentée sur la Figure 1-4.

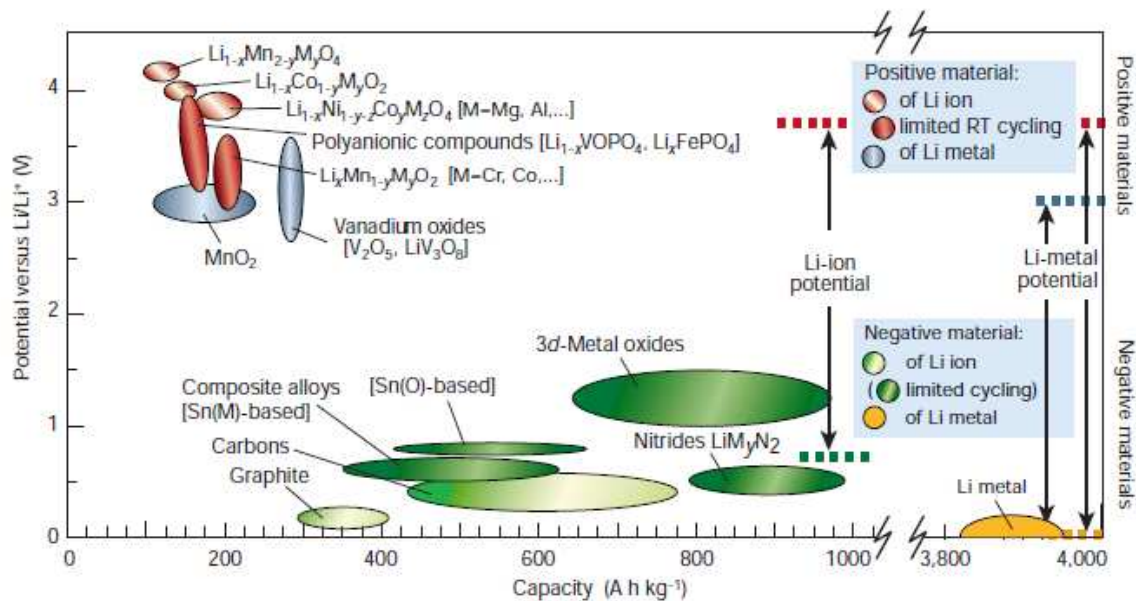


Figure 1-4. Vue d'ensemble des différents matériaux d'électrodes positives et négatives, utilisés dans les accumulateurs Li-ion rechargeables, et comparés en termes de potentiel et de capacité spécifique de stockage. Pour comparaison, les caractéristiques des accumulateurs Li-métal sont également représentées.¹²

1.1.2.2 Les accumulateurs lithium-métal (Li-métal)

Dans le cas d'un accumulateur Li-métal, l'électrode négative est constituée de lithium métallique, et l'accumulateur se trouve initialement à l'état chargé. La décharge consiste en l'oxydation de l'électrode négative, le transport des ions lithium vers l'électrode positive, qui subit alors une réduction. Au contraire, en charge, l'électrode positive subit une oxydation, tandis que les ions lithium se déposent sur l'électrode négative sous forme métallique. Une comparaison des deux systèmes, Li-métal (a) et Li-ion (b), est présentée sur la Figure 1-5.

En ce qui concerne le matériau d'électrode positive, celui-ci ne contient pas obligatoirement une source de lithium (à la différence du Li-ion), et sa nature varie en fonction du caractère rechargeable ou non de la cellule. Celui-ci peut être, par exemple, un oxyde de manganèse (MnO_2), du chlorure de thionyle (SOCl_2) ou du dioxyde de soufre (Pyrite, SO_2), dans le cas de cellules non rechargeables.²² Dans les accumulateurs, l'électrode positive est classiquement composée de matériaux tels que les oxydes de vanadium (V_2O_5 , LiV_3O_8) ou les oxydes de manganèse (MnO_2).¹²

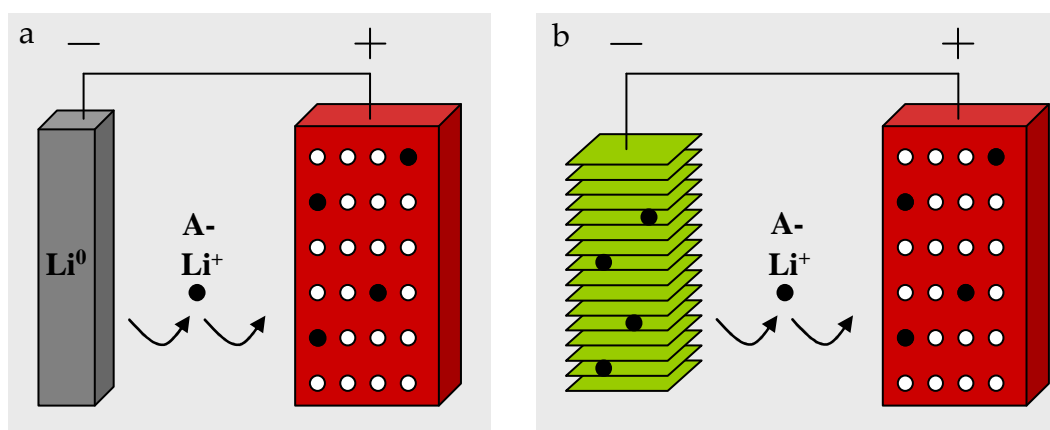


Figure 1-5. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-métal (a), en comparaison d'un accumulateur Li-ion (b).

Les premiers travaux portant sur le développement d'accumulateurs au lithium ont été initiés par G.N. Lewis en 1912. Cependant, il aura fallu attendre les années 70 pour que les recherches sur le sujet s'accroissent, notamment grâce aux travaux de S. Whittingham, et que la première batterie Li-métal rechargeable soit commercialisée (Exxon, couple Li/TiS_2).^{23,24} Cependant, la commercialisation des accumulateurs Li-métal fut très rapidement abandonnée, suite à des problèmes de sécurité rencontrés lors de l'utilisation des batteries. L'un des principaux acteurs du Li-métal à l'époque, *i.e.* Moli Energy, a dû, par exemple, rappeler plus de 1,5 millions de batteries en 1989, suite à des problèmes d'explosions et de brûlures des usagers.²⁵

L'électrode de lithium métal est en effet connue pour entraîner la formation de dendrites au cours de la charge. Le dépôt métallique de lithium ne se fait pas de manière homogène à la surface de l'électrode négative, puisque le lithium métal a plutôt tendance à croître sous forme colonnaire. Au cours du cyclage, les dendrites peuvent venir perforer le séparateur placé entre les deux électrodes, entraînant un court-circuit, un échauffement de l'accumulateur, et une possible explosion. Le principe de ce mécanisme de formation de dendrites est présenté sur la Figure 1-6.

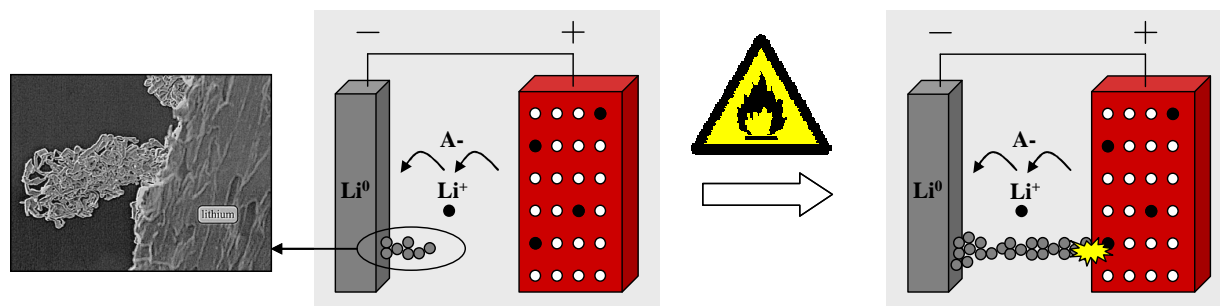


Figure 1-6. Représentation schématique du mécanisme de formation de dendrites, qui peut survenir lors de l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal en accumulateur rechargeable. Une image de microscopie est présentée sur la gauche, et met en évidence la croissance colonnaire de la couche métallique.²⁶

Par conséquent, les accumulateurs Li-métal sont connus pour n'être pas satisfaisants en termes de durée de vie (dendrites), de performances en puissance (accélération de la formation de dendrites, courts-circuits qui peuvent être quasi instantanés) et de sécurité.

1.1.2.3 Accumulateurs Li-ion vs. accumulateurs Li-métal

En raison des problèmes de sécurité, l'étude des accumulateurs Li-métal a été largement ralentie dans les années 90. Seules ont survécues les piles au lithium (non rechargeables), car n'entraînant pas de problèmes de dendrites, et les accumulateurs Li-métal polymère. En effet, la présence d'un électrolyte polymère limite grandement la formation de dendrites. Cette technologie d'électrolyte a notamment été choisie par la société Batscap, filiale du groupe Bolloré, qui s'apprête à commercialiser des batteries pour véhicules électriques à base de lithium métal et d'électrolyte polymère.²⁰ En parallèle, l'arrivée sur le marché des accumulateurs Li-ion a également contribué à la quasi-disparition des accumulateurs Li-métal.¹²

Après des années de recherche, les accumulateurs Li-ion ont maintenant une maturité suffisante pour que l'on envisage leur utilisation dans des véhicules électriques ou hybrides. Cependant, pour de telles applications, les quantités de batteries, et donc de matériaux engagés, deviennent conséquentes, et le coût d'un accumulateur est alors crucial. De même, la densité d'énergie (massique et volumique) des cellules embarquées constitue un paramètre clef, puisqu'elle dicte au final l'autonomie des véhicules. A cela s'ajoute évidemment un effort important à faire sur la fiabilité, la sécurité et l'impact écologique de telles quantités de matériaux, ce qui rend les critères d'exigence d'une telle application très contraignants.

Dans ce cadre, la technologie Li-ion ne semble pas pouvoir offrir actuellement tous les critères requis. En effet, les systèmes les plus prometteurs sont basés sur l'utilisation d'oxydes de cobalt, de nickel et de manganèse, et le coût de production de ces systèmes est encore très élevé. Ainsi, un pack batterie Li-ion de 20 kWh et de 250 kg, qui pourrait typiquement être employé dans un véhicule électrique, présente un coût actuel de l'ordre de 10 000 €. De même que pour le coût, la sécurité des accumulateurs Li-ion reste encore problématique, et susceptible de freiner leur généralisation dans les véhicules électriques et hybrides.

Pour pallier ces problèmes, le matériau LiFePO_4 constitue une alternative prometteuse aux oxydes de métaux de transition classiquement utilisés, puisque celui-ci est à la fois performant (en termes de cyclabilité et d'autodécharge), sécuritaire (stabilité thermique, pas d'explosion en cas de courts-circuits) et bas coût. Ainsi, ce matériau a été largement étudié à travers le monde,^{27,28,29} et est actuellement

commercialisé par plusieurs fournisseurs de batteries, tels que Valence Technology ou A123 system par exemple.^{30,31} Il est actuellement pressenti pour équiper une partie des véhicules électriques dans un avenir proche, en raison de son bas coût et de sa sécurité intrinsèque.³² En revanche, sa capacité spécifique théorique de stockage est relativement faible, en comparaison des autres matériaux d'électrode positive, de l'ordre de 170 mAh.g⁻¹ (jusqu'à 250 mAh.g⁻¹ pour les oxydes de métaux de transition). A cela s'ajoute un potentiel de fonctionnement relativement bas, de 3,45 V *vs.* Li⁺/Li, contre 4 V *vs.* Li⁺/Li en moyenne pour les oxydes de métaux de transition. Ainsi, les densités d'énergie classiquement atteintes, à partir de ce matériau, sont de l'ordre de 120-140 Wh.kg⁻¹, ce qui reste faible pour une application véhicule électrique (tout au plus 150 km d'autonomie).¹⁵

D'autres matériaux prometteurs sont également étudiés en parallèle, et offrent des perspectives d'amélioration par rapport au Li-ion actuel. Les composés d'électrode positive dits de « haute tension » (de structure spinelle LiMn_{2-y}M_yO₄), ainsi que les matériaux dits de « haute capacité » (de type lamellaire Li_{1+x}[Mn_{1-y}M_y]_{1-x}O₂) sont actuellement à l'étude pour espérer augmenter la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion. De même, des matériaux d'électrode négative « haute capacité », comme le silicium ou l'étain, sont également étudiés de manière intensive, en raison de leurs capacités spécifiques de stockage très supérieures à celle du graphite (respectivement 4200 et 990 mAh.g⁻¹, contre 372 mAh.g⁻¹ pour le graphite). Cependant, l'ensemble de ces améliorations potentielles permettraient d'atteindre, tout au plus, des densités d'énergie massiques de l'ordre de 300 Wh.kg⁻¹.

Ainsi, en développement depuis les années 70, il semble que les accumulateurs Li-ion atteignent progressivement un palier de performances, et les améliorations présagées en termes de densité d'énergie semblent à l'avenir limitées. Par conséquent, des technologies de rupture doivent dorénavant être considérées, afin de pouvoir prétendre améliorer de manière significative les performances des accumulateurs au lithium. Dans cette optique, les matériaux d'intercalation classiques ne sont pas les meilleurs candidats, puisque la capacité de stockage de ces derniers est limitée par leur mécanisme de réaction (topotactique, limité à l'échange d'un électron par métal de transition, deux tout au plus dans quelques rares cas).

Les composés de conversion ou d'alliage offrent, en revanche, des caractéristiques nettement plus flexibles et prometteuses, en termes de nombres d'électrons échangés par atome de matériau. Un schéma de principe (Figure 1-7) permet de comparer le fonctionnement des matériaux d'insertion (a), d'alliage (b) et de conversion (c).

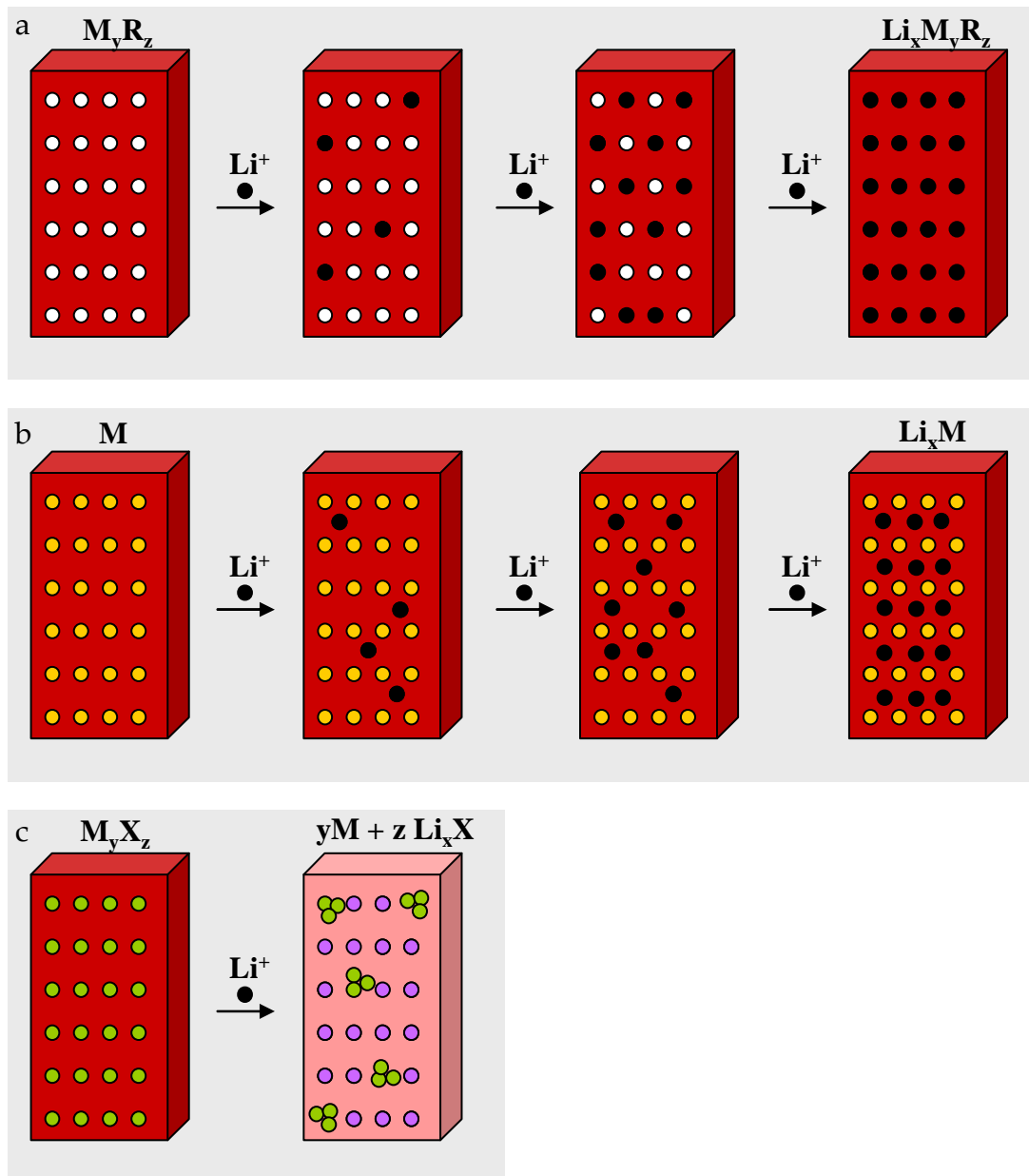


Figure 1-7. Schéma de principe présentant les différents mécanismes de réaction des matériaux d'intercalation (a), d'alliage (b, exemple = silicium) et de conversion (c, exemple = oxyde de cuivre).

Les matériaux d'alliage, de type silicium ou étain, présentent des capacités largement supérieures à celle du graphite, puisque plusieurs électrons peuvent être échangés par atome de composé. Par exemple, il peut ainsi être échangé jusqu'à 3,75 électrons par atome de silicium, et la capacité correspondante est jusqu'à 10 fois supérieure à celle du graphite. Cependant, les matériaux de conversion et d'alliage présentent également des inconvénients liés à leurs mécanismes de réaction: les matériaux d'alliage présentent une expansion volumique très importante (gonflement important de l'électrode en cyclage, perte de capacité rapide), tandis que les matériaux de conversion rencontrent un phénomène d'hystérésis (mauvaise efficacité coulombique).³³

1.1.2.4 Electrode de lithium métal: incontournable à l'avenir ?

Des technologies de rupture sont donc actuellement à l'étude, pour remplacer les accumulateurs Li-ion dont la progression est limitée. Dans cette optique, les technologies d'accumulateurs pressenties pour être les plus prometteuses à l'avenir, sont les systèmes lithium/soufre (Li/S), lithium/air (Li/air) et lithium/organique (Li/orga), tous basés sur l'utilisation de lithium métal.^{4,34} Le nombre de publications, brevets et communications, est en nette augmentation depuis les années 2000 sur ces sujets. Ainsi, la plupart des équipes s'orientent de nouveau vers l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal.

Ces technologies alternatives d'accumulateurs sont comparées aux systèmes actuellement commerciaux sur la Figure 1-8, en termes de densité d'énergie massique et d'autonomie potentielle accessible. Le système Li/orga n'est pas représenté sur cette figure, puisque l'estimation des densités d'énergie accessibles est encore incertaine.

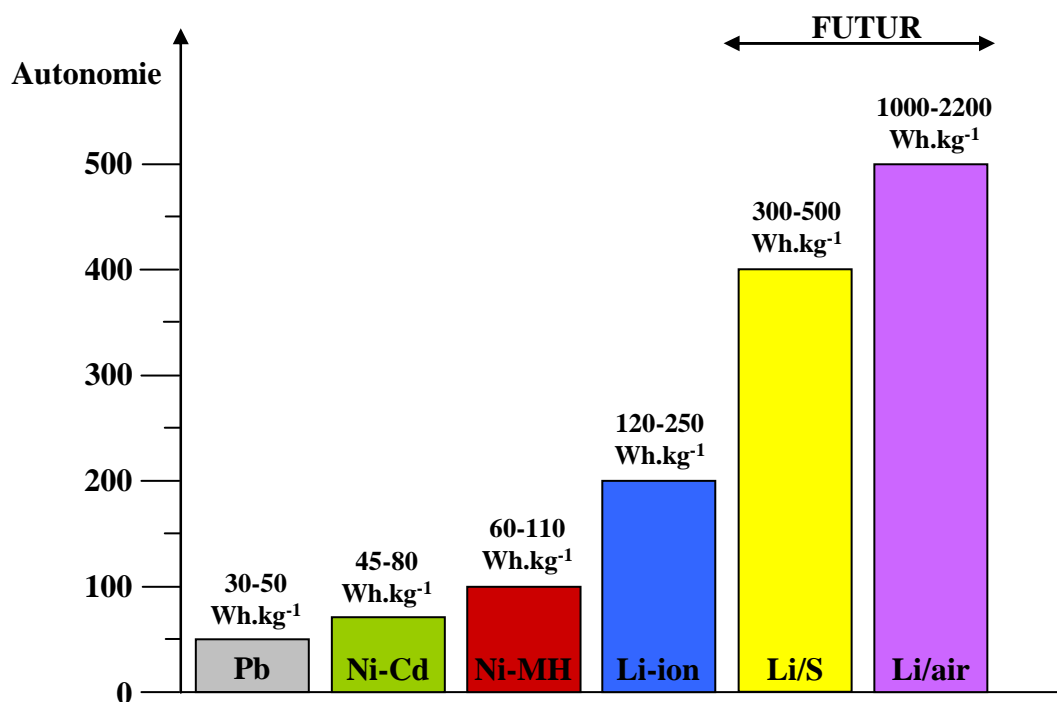


Figure 1-8. Comparaison des technologies d'accumulateurs alternatives en développement, vis-à-vis des systèmes d'ores et déjà commerciaux, en termes de densité d'énergie massique, convertie en kilomètres d'autonomie pour véhicules électriques.³⁵

Le principe de fonctionnement de ces différents systèmes est présenté, de manière schématique, sur la Figure 1-9.

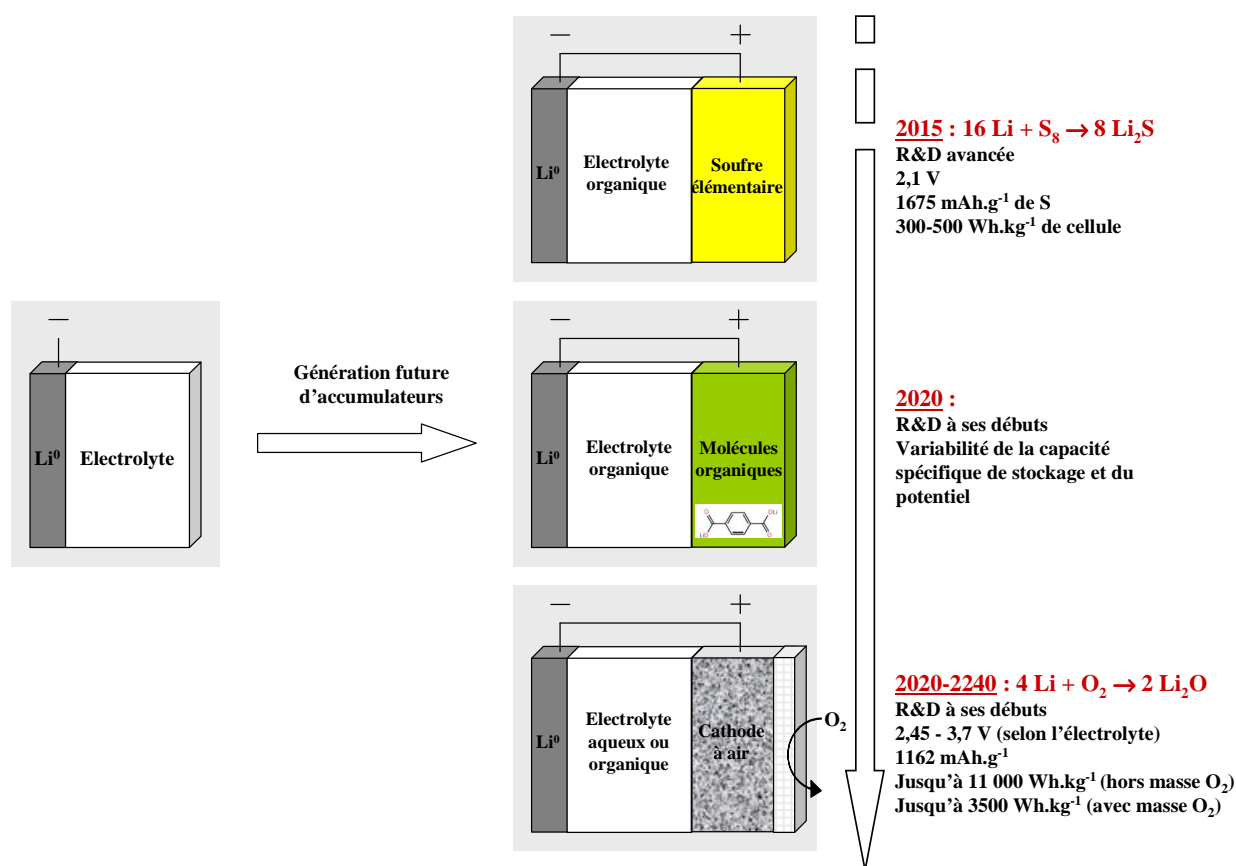


Figure 1-9. Présentation schématique des accumulateurs Li/S, Li/orga et Li/air.

Ces trois technologies, Li/S, Li/air et Li/orga, constituent une alternative prometteuse aux accumulateurs Li-ion conventionnels, et ont toutes en commun l'utilisation d'une électrode négative de lithium métallique. Concernant l'électrode positive, celle-ci est propre à chaque système, et peut être composée d'une électrode à air,^{36,37} d'une électrode de soufre élémentaire,¹⁴ ou de molécules organiques (polypyrrole, polyaniline, lithium téréphtalate, ...).^{38,39,40,41}

L'utilisation de composés organiques ouvre de nouvelles pistes de recherche pour la thématique, mais n'amène aucune garantie quant à l'amélioration des densités d'énergie. En réalité, les recherches sur le système Li/orga sont essentiellement poussées par la volonté de développer une filière d'accumulateurs dite « durable », dans le sens où les ressources en matériaux ne seraient pas limitées. A noter également que les composés organiques pourraient être utilisés à l'électrode négative. La technologie Li/air porte actuellement les plus grands espoirs en termes de densité d'énergie massique, et de nombreuses équipes travaillent actuellement sur le sujet dans le monde entier. Mais ce système est complexe, et les limitations sont nombreuses et délicates à résoudre. Ainsi, la commercialisation éventuelle de ce genre d'accumulateurs n'est pas pressentie avant 2020-2040. En outre, les densités d'énergie massiques pratiques ne devraient pas, d'après les estimations, dépasser les 1000 Wh.kg⁻¹.

Etude bibliographique

L'accumulateur Li/S est moins prometteur, en termes de densité d'énergie massique, que le système Li/air, mais reste sans doute plus réaliste à moyen terme. En développement depuis les années 70, les limitations du système sont en partie maîtrisées à l'heure actuelle, et les verrous technologiques moins importants que pour le Li/air. Ainsi, ce système porte également de nombreux espoirs, et permettrait, d'après les estimations, d'atteindre des densités d'énergie massiques de près de 500 Wh.kg⁻¹, ce qui représenterait déjà un gain important par rapport au Li-ion conventionnel.

La fin du chapitre est consacrée à la description de l'accumulateur Li/S, de son principe de fonctionnement, de ses avantages et inconvénients, ainsi que de l'état de l'art des recherches.

1.2 L'accumulateur lithium/soufre (Li/S)

Les premiers brevets sur le sujet datent des années 60, le concept étant introduit pour la première fois par Herbert et Ulam en 1957.^{42,43,44,45} En développement depuis les années 70,^{16,46,47} l'accumulateur Li/S a été plus ou moins délaissé au cours des années 90, probablement en raison de la nécessité d'utiliser une électrode négative de lithium métal. En revanche, cette technologie d'accumulateur au lithium est dorénavant pressentie comme une alternative prometteuse au Li-ion conventionnel, et bénéficie actuellement d'un engouement certain de la part des équipes de recherche du monde entier. Par exemple, le « Department of Energy » (DOE) américain a récemment attribué quelques 8 millions de dollars dans la recherche américaine pour le développement d'accumulateurs Li/S.⁴⁸ Le « New Energy and industrial technology Development Organization » (NEDO) japonais investit également dans la technologie, *via* la subvention de programmes de recherche.^{49,50} Enfin, de grands groupes tels que Samsung, Bosch, ou encore BASF, sont également très actifs dans le domaine, et de nombreux brevets sont actuellement détenus par ces sociétés. Pour preuve de cette recherche, le nombre de travaux (brevets + publications), paru sur le sujet, est en nette augmentation depuis les années 2000 (Figure 1-10).

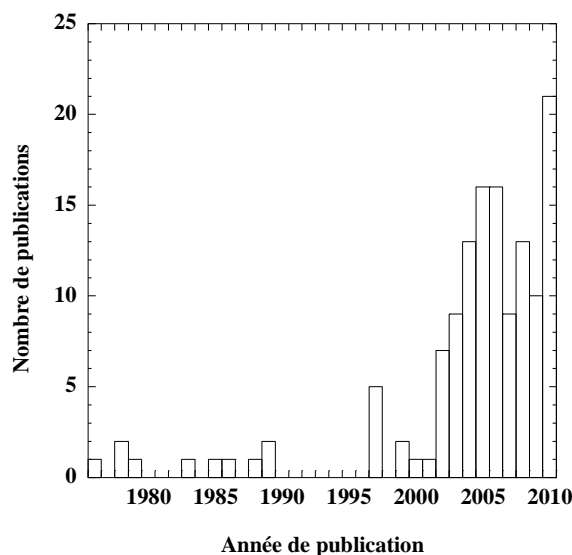


Figure 1-10. Nombre de publications sur la thématique Li/S en fonction de l'année de publication.

Les recherches sont motivées par la forte potentialité de l'accumulateur Li/S, illustrée sur le diagramme suivant (Figure 1-11).

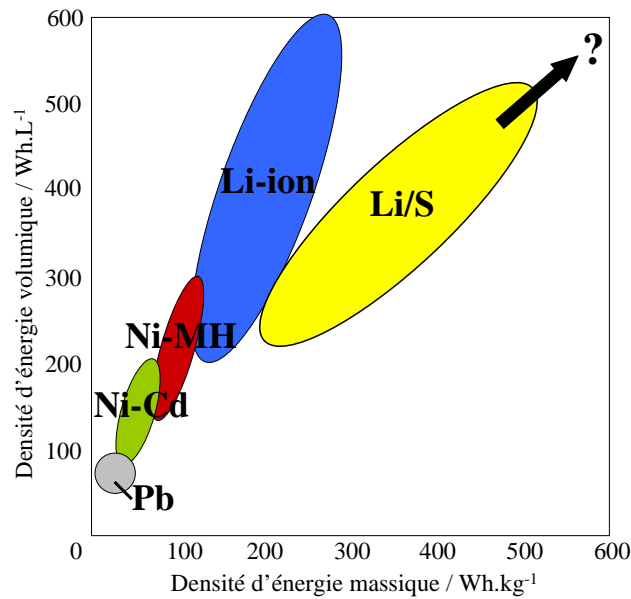


Figure 1-11. Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs rechargeables vis-à-vis de la technologie Li/S émergente, en termes de densités d'énergie massique et volumique.

Cette technologie semble effectivement prometteuse, puisqu'elle permettrait, selon les estimations, d'atteindre des densités d'énergie pouvant aller jusqu'à 500 Wh.kg⁻¹. Certaines équipes annoncent même des densités d'énergie de 700 Wh.kg⁻¹.^{42,48,51} L'intérêt de ce type d'accumulateur vient de la forte capacité de stockage massique de l'électrode de soufre, jusqu'à 10 fois supérieure à celle obtenue pour les matériaux conventionnels d'électrode positive, utilisés dans les technologies Li-ion. En outre, le soufre présente les avantages non négligeables d'être abondant, bas coût et non toxique, critères également très importants pour envisager une commercialisation à grande échelle, du type véhicule électrique. La Figure 1-12 présente la décomposition du prix d'une batterie en fonction du coût de chaque composant. Preuve de la nécessité de développer des technologies de stockage alternatives, le coût de l'électrode positive compte actuellement pour un tiers du prix total de la batterie.

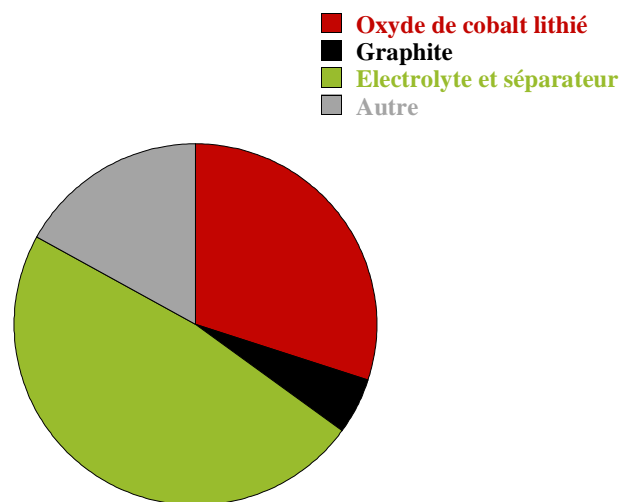


Figure 1-12. Décomposition du coût d'une batterie Li-ion par composant.⁵²

1.2.1 Principe d'un accumulateur Li/S

Un accumulateur Li/S se compose d'une électrode positive de soufre élémentaire (S_8), d'un électrolyte liquide organique, et d'une électrode négative de lithium métallique, comme présenté sur la Figure 1-13. Plus exactement, l'électrode positive est généralement composite, c'est-à-dire préparée à partir de soufre élémentaire et d'additifs non électroactifs. Un conducteur électronique finement divisé est employé pour améliorer la conductivité électronique de l'électrode, tandis qu'un liant polymère est ajouté pour assurer la cohésion entre les matériaux. Cependant, non électrochimiquement actifs, l'additif conducteur électronique et le liant doivent être ajoutés en quantité minimale, pour ne pas diminuer notablement la densité d'énergie massique de l'accumulateur.

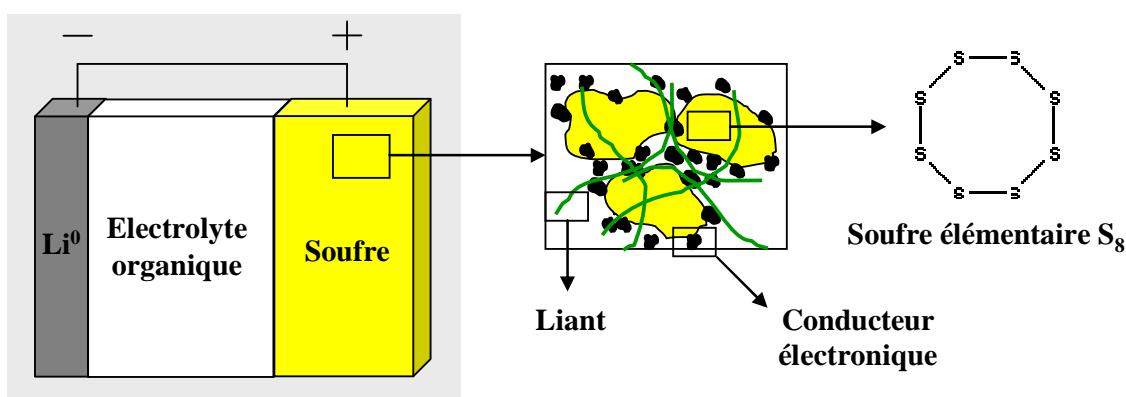


Figure 1-13. Représentation simplifiée d'un accumulateur Li/S.

Le soufre est un élément non métallique tétravalent, relativement abondant (seulement 0,06% de la croûte terrestre mais facilement extractible)⁵³ et non toxique (mais inflammable). Ce composé se trouve à l'état natif sous forme de solide jaune, dans les régions volcaniques et notamment à proximité des sources chaudes. Le soufre élémentaire existe sous forme de solide moléculaire, c'est-à-dire qu'il est constitué de molécules associées entre elles par des liaisons Van der Waals. Les molécules sont elles-mêmes composées d'atomes de soufre arrangés sous forme de cycles à huit, d'où la dénomination S_8 .^{53,54,55}

Le soufre élémentaire existe, à température ambiante, sous la forme polymorphe α thermodynamiquement la plus stable. Il cristallise dans le réseau orthorhombique « faces centrées » (groupe d'espace Fddd).⁵⁴ Sa masse molaire est de 32,066 g.mol⁻¹ et sa densité de 2,07 g.cm⁻³.

Paramètres de maille: ⁵⁴

$$a = 10,437 \text{ \AA}$$

$$b = 12,845 \text{ \AA}$$

$$c = 24,369 \text{ \AA}$$

4 molécules de S_8 par maille

Diffractogramme du soufre α :

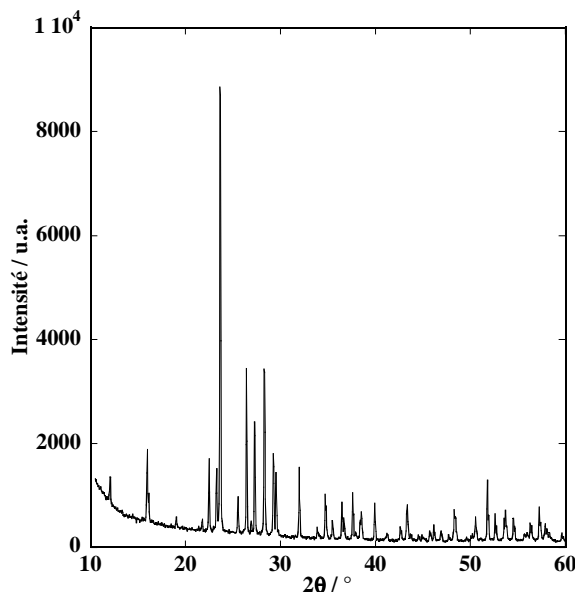
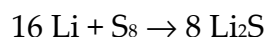


Figure 1-14. Diffractogramme du soufre élémentaire dans sa forme polymorphique α .

D'autres polymorphes du soufre existent, telle que la forme β . Celle-ci présente une symétrie monoclinique, et se forme pour des températures comprises entre 95 et 115°C (température de fusion du soufre). Ce changement de phase n'induit pas de modifications dans l'arrangement octacyclique des atomes de soufre. Le polymorphe γ constitue la forme fondue du soufre, et peut être obtenu au dessus de 115°C. La phase se constitue au contraire de chaînes polymériques de soufre, ce qui entraîne une augmentation significative de la viscosité du liquide.^{54,55} En effet, le soufre présente la particularité de favoriser la caténation, c'est-à-dire la formation de longues chaînes d'atomes de soufre liés par liaisons covalentes. Enfin, le soufre élémentaire entre en ébullition à partir de 444,7°C.

Le soufre élémentaire réagit avec le lithium métal selon la réaction électrochimique suivante:



Dans cette réaction, le soufre est l'oxydant tandis que le lithium est le réducteur, et la différence de potentiel créée est d'environ 2,1 V. La capacité spécifique du soufre est de 1675 mAh.g⁻¹ de soufre, avec 2 électrons échangés par atome de soufre.

$$\text{Capacité spécifique} = \frac{n \times F}{M_s} (\text{As.g}^{-1}) = \frac{1000 \times n \times F}{3600 \times M_s} (\text{mAh.g}^{-1}) = 1675 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ de soufre}$$

Avec:

n = nombre d'électrons échangés = 2

F = Faraday = 96 485 C

M_s = masse molaire du soufre = 32 g.mol⁻¹

Etude bibliographique

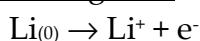
Dans la suite du document, les capacités spécifiques sont exprimées, sauf mention contraire, en milliampère heure par gramme **de soufre élémentaire** contenu dans l'électrode positive. Ainsi, l'unité correspondante est exprimée en **mAh.gs⁻¹**.

Partant d'une électrode positive de soufre élémentaire et d'une électrode négative de lithium métal, l'accumulateur se trouve initialement à l'état chargé. Puis, en décharge, le soufre élémentaire est réduit en sulfure de lithium (Li₂S), et les réactions suivantes ont lieu aux électrodes:

A l'électrode positive: Réduction



A l'électrode négative: Oxydation



Les réactions électrochimiques inverses se produisent en charge, et le schéma suivant (Figure 1-15) récapitule le fonctionnement du système.

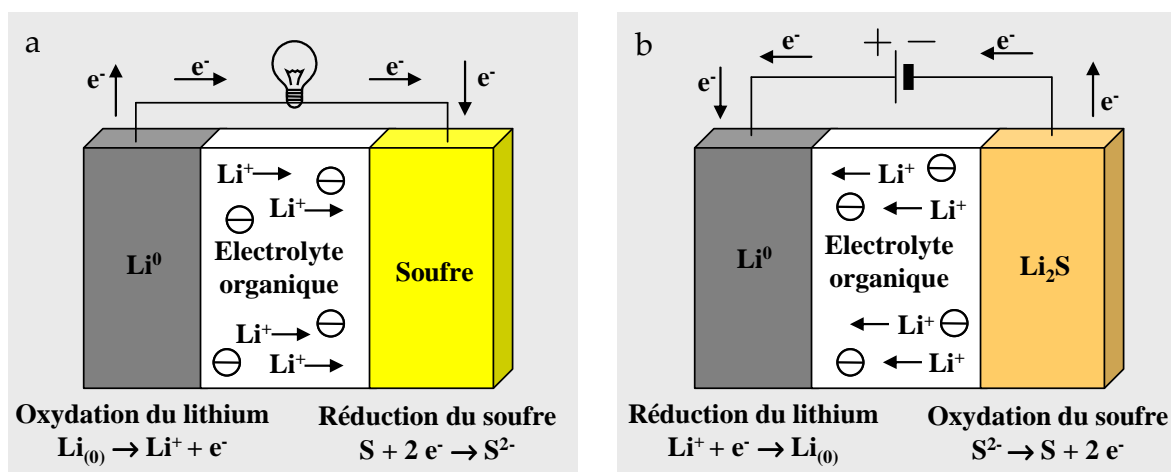


Figure 1-15. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li/S. En décharge (a), le soufre élémentaire est réduit tandis que le lithium métallique est oxydé. En charge (b), les réactions inverses ont lieu aux électrodes.

Le mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S n'est pas classique, puisqu'il ne s'agit pas de réactions d'insertion, de conversion, ni d'alliage. D'une manière non conventionnelle, la matière active passe successivement de l'état solide à l'état soluble, en fonction de l'état de charge de l'accumulateur. La majeure partie du mécanisme de réduction se produit en solution, et il est alors possible de parler de catholyte (= cathode dissoute dans l'électrolyte, terme défini dans la littérature par Rauh *et al.*).^{46,56}

A l'état initial, la matière active est présente à l'état solide dans l'électrode, sous forme de soufre élémentaire. Au cours de la réduction du soufre, c'est-à-dire au cours de la décharge, les molécules cycliques de soufre sont réduites, et forment des

chaines linéaires de polysulfures de lithium, de formule générale Li_2S_n . Puisque la molécule de départ est S_8 , les premiers composés formés sont les polysulfures de lithium à chaines longues, tels que Li_2S_8 ou Li_2S_6 . Ces polysulfures de lithium étant solubles dans les électrolytes organiques, la première étape de décharge consiste donc en la solubilisation de la matière active dans l'électrolyte, et la production de polysulfures de lithium à chaines longues en solution.⁵⁷ Puis, au fur et à mesure que la réduction du soufre se poursuit, la longueur de chaîne des polysulfures est graduellement réduite, et des composés tels que Li_2S_5 , Li_2S_4 ou encore Li_2S_2 , sont formés en solution.⁵⁸ Enfin, le produit final de réduction est le sulfure de lithium (Li_2S), quant à lui insoluble dans les électrolytes organiques.⁵⁹ Ainsi, la dernière étape du mécanisme de réduction du soufre consiste en la précipitation de la matière active soufrée. Une représentation simplifiée de l'état du système au cours de la décharge est présentée sur la Figure 1-16.

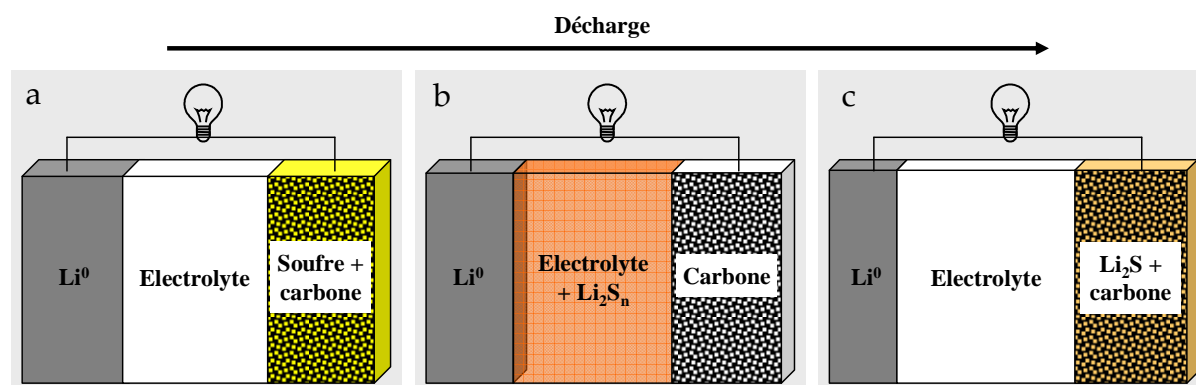


Figure 1-16. Représentation simplifiée de l'état du système au cours de la décharge d'un accumulateur Li/S en électrolyte organique (a: état chargé, b: en cours de décharge, c: état déchargé). La dissolution de la matière active intervient au début de la décharge, tandis que le produit totalement réduit, *i.e.*

Li_2S , est insoluble. Au cours de la réduction, l'électrode de lithium métal est, quant à elle, partiellement consommée.

Il s'agit d'une représentation simplifiée et approximative, puisque le mécanisme exact de réduction du soufre est encore incertain à l'heure actuelle. De nombreuses équipes de recherche se sont pourtant déjà penchées sur le sujet, mais les résultats sont encore contradictoires.^{57,60,61,62,63,64,65,66} Par exemple, Mikhaylik *et al.*, ou encore Shim *et al.*, décrivent un mécanisme relativement simple de réduction du soufre par le lithium, impliquant peu d'intermédiaires réactionnels tels que S_2^{2-} et S_4^{2-} .^{57,61} D'autres auteurs comme Kim *et al.*, ou Jung *et al.*, décrivent un mécanisme beaucoup plus complexe, qui implique le passage par de nombreux intermédiaires réactionnels, tels que S_6^{2-} , S_3^{2-} et $\text{S}_3^{\bullet-}$.^{60,62} Enfin, d'autres équipes, comme celle de Leghié *et al.*, décrivent le passage par les intermédiaires S_8^{2-} , $\text{S}_4^{\bullet-}$ et $\text{S}_3^{\bullet-}$ uniquement.^{63,64} Quoiqu'il en soit, il ne semble pas, à notre connaissance, qu'il y ait de consensus actuel sur le mécanisme exact de réduction du soufre élémentaire en électrolyte organique. Le problème vient en grande partie des nombreux équilibres de réactions, notamment

Etude bibliographique

de dismutation et d'antidismutation, qui existent en solution, et rendent complexe l'étude des solutions de polysulfures de lithium.⁶²

La courbe de décharge classique d'un accumulateur Li/S est présentée sur la Figure 1-17.

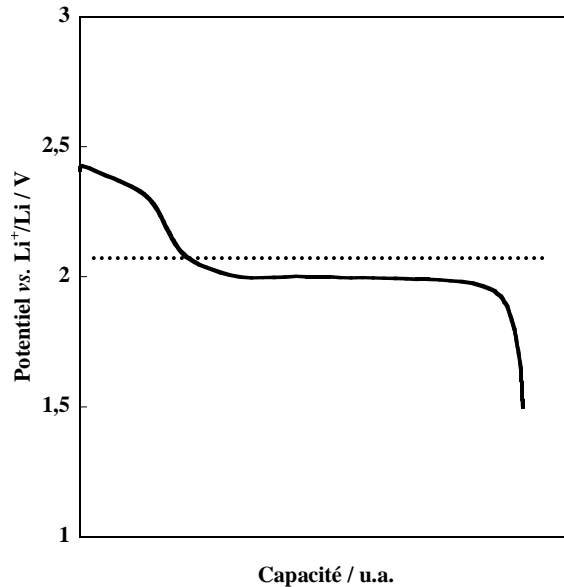


Figure 1-17. Courbe de décharge classique d'un accumulateur Li/S.

La courbe de décharge présente, *a priori*, deux plateaux d'allures différentes. Le plateau visible à haut potentiel, *i.e.* entre 2,4 et 2,2 V *vs.* Li⁺/Li, est pentu et relativement court. En revanche, le plateau observable à plus bas potentiel, *i.e.* à environ 2 V, est relativement plat et beaucoup plus long. Au final, le potentiel moyen de décharge est de l'ordre de 2,1 V *vs.* Li⁺/Li, ce qui permet d'en déduire la densité d'énergie massique potentiellement accessible:

$$\begin{aligned}\text{Densité d'énergie massique théorique} &= E_{\text{moy}} \times \frac{n \times F}{M_{\text{Li}_2\text{S}}} \text{ (Ws.g}^{-1}\text{)} \\ &= E_{\text{moy}} \times \frac{1000 \times n \times F}{3600 \times M_{\text{S}}} \text{ (Wh.kg}^{-1}\text{)} \\ &\approx 2445 \text{ Wh.kg}^{-1} \text{ de Li}_2\text{S} \\ &\text{(Li-ion = 416 Wh.kg}^{-1} \text{ de LiCoO}_2\text{/LiC}_6\text{)}\end{aligned}$$

Avec:

n = nombre d'électrons échangés = 2

F = Faraday = 96 485 C

$M_{\text{Li}_2\text{S}}$ = masse molaire du sulfure de lithium = 45,95 g.mol⁻¹

E_{moy} = potentiel moyen de décharge $\approx 2,1$ V

Concernant l'allure de cette courbe de décharge, celle-ci n'est pas encore totalement expliquée. Le profil de décharge d'un accumulateur Li-ion est généralement révélateur du mécanisme d'insertion électrochimique du matériau, et chaque plateau est relié à une transition de phase. Cependant, puisqu'il ne s'agit pas, dans le cas de l'accumulateur Li/S, d'un mécanisme d'insertion des ions lithium, mais plutôt de dissolution/précipitation, il est donc difficile de prédire l'évolution du potentiel en décharge.

Après cette introduction de la technologie Li/S, de son principe de fonctionnement et de ses principales caractéristiques, la suite du chapitre est consacrée à la description des limitations du système.

1.2.2 Limitations et inconvénients d'un accumulateur Li/S

Les limitations de l'accumulateur Li/S sont nombreuses. Elles expliquent pourquoi la technologie n'est pas encore commercialisée, bien qu'en développement depuis les années 1990. Ainsi, les limitations du système sont liées:

▪ A l'électrode positive:

1. Le soufre est un isolant électronique ($\sigma = 5.10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C),⁶⁷ et la cinétique de réaction à l'électrode positive est quasi nulle sans l'ajout d'un additif conducteur électronique, tel que le noir de carbone. De même, la cinétique de réaction à l'électrode est limitée si le mélange soufre/additif n'est pas optimal, ou si la teneur en additif est trop faible. Par conséquent, les régimes de décharge, généralement employés pour les accumulateurs Li/S, sont relativement lents.
2. Le soufre élémentaire est partiellement soluble dans les solvants organiques.^{63,68} Ainsi dissous, le soufre diffuse au travers de l'électrolyte liquide, gagne la surface de l'électrode négative, réagit chimiquement avec le lithium et le corrode. De ce fait, l'autodécharge des accumulateurs Li/S est souvent importante, en circuit ouvert de même qu'en fonctionnement⁶⁹.
3. Le produit Li_2S est, quant à lui, insoluble dans les solvants organiques, et précipite en fin de décharge sur l'électrode positive. Egalement isolant électronique, il est responsable de la passivation de l'électrode positive, et peut engendrer l'apparition de zones inactives à la surface de celle-ci. De nombreuses photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) sont d'ailleurs présentées dans la littérature, montrant cette passivation qui semble évoluer, par exemple, en fonction du régime de cyclage (résultats de Cheon *et al*, présentés sur la Figure 1-18).^{59,70}

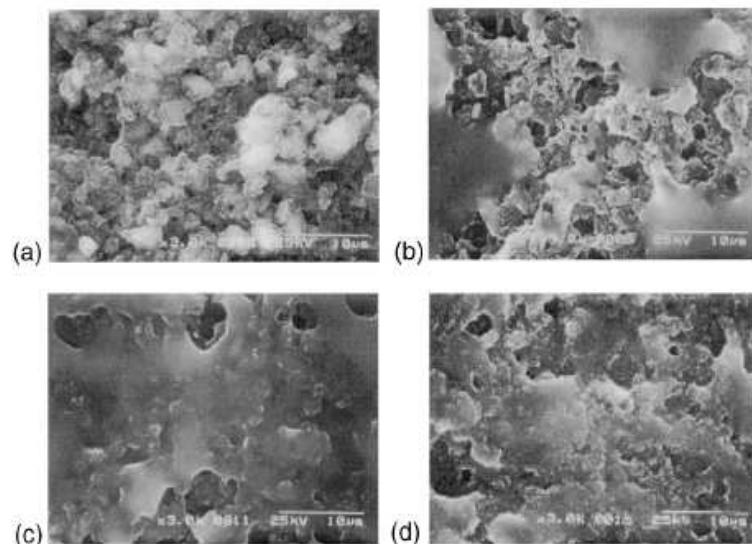


Figure 1-18. Images MEB, présentées par Cheon *et al.*, d'une électrode de soufre en fin de décharge, recouverte d'un dépôt plus ou moins important de Li_2S . a: avant décharge, b: après décharge à 1,5V avec une densité de courant de $0,26 \text{ mA.cm}^{-2}$, c: après décharge à 1,5V avec une densité de courant de $1,74 \text{ mA.cm}^{-2}$, d: après décharge à 1,5V avec une densité de courant de 3 mA.cm^{-2} .⁷⁰

▪ A l'électrolyte:

La matière active soufrée est dissoute dans l'électrolyte au cours du cyclage, ce qui engendre plusieurs problèmes.

1. Tout d'abord, la dissolution de ces polysulfures de lithium peut entraîner une augmentation de la viscosité de l'électrolyte. La solubilité de ces espèces dans l'électrolyte est importante,⁴⁶ et les concentrations peuvent aller jusqu'à 10 mol.L^{-1} . Dans ces conditions, l'électrolyte devient visqueux, et la mobilité ionique est diminuée.⁵⁷
2. De même, les polysulfures de lithium dissous peuvent diffuser au travers de l'électrolyte, corroder l'électrode négative de lithium métal et engendrer de l'autodécharge.⁶¹ A l'extrême, si ces polysulfures réagissent jusqu'à former le composé Li_2S , celui-ci peut se déposer sur l'électrode négative de lithium métal, bloquant partiellement l'électrode.^{51,69} Il s'en suit une perte irréversible de matière active sur l'électrode négative, qui explique, selon Dudney *et al.* ou Liang *et al.*, la faible tenue en cyclage de ce type d'accumulateurs.^{71,72}
3. Enfin, caractéristique peu commune pour un accumulateur au lithium, la présence de ces polysulfures dissous dans l'électrolyte entraîne l'apparition d'un mécanisme de navette redox, dont un schéma de principe est donné sur la Figure 1-19.⁶¹

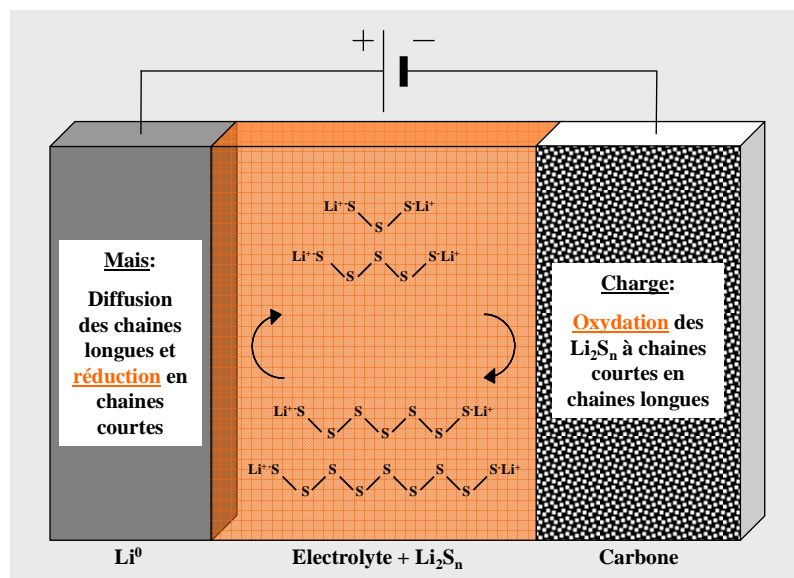


Figure 1-19. Principe du mécanisme navette se produisant au sein d'un accumulateur Li/S en charge.

Basé sur le modèle du mécanisme de protection des accumulateurs Li-ion contre les phénomènes de surcharge (additifs d'électrolyte, navettes redox),⁷³ ce mécanisme navette se produit naturellement en charge au sein des accumulateurs Li/S. Les polysulfures à chaînes courtes sont alors oxydés en chaînes longues à l'électrode positive. Solubles, ces polysulfures à chaînes longues sont susceptibles de diffuser au travers de l'électrolyte, et d'atteindre l'électrode de lithium métal, où ils sont réduits en polysulfures à chaînes courtes. Les espèces diffusent de nouveau vers l'électrode positive, où elles peuvent alors être reoxydées en chaînes longues, et ainsi de suite... La mise en place de ce mécanisme a pour conséquence de fixer le potentiel de l'accumulateur, puisque les réactions aux électrodes sont dictées par la navette redox. L'accumulateur est alors dit en surcharge, tel qu'illustré sur la Figure 1-20.

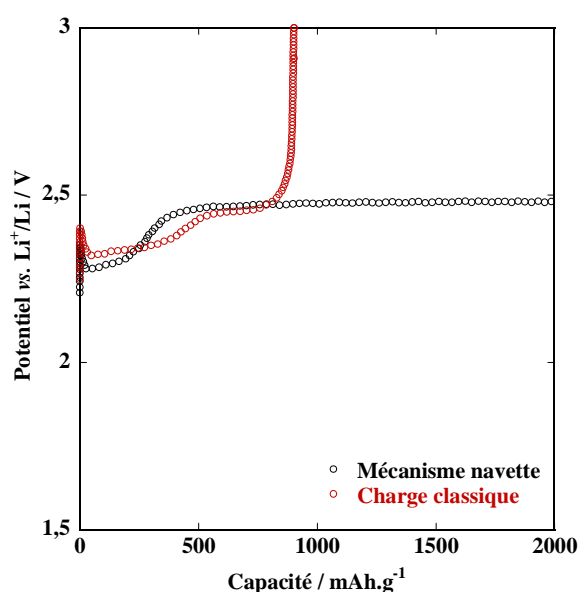


Figure 1-20. Courbes de charge galvanostatique de deux accumulateurs Li/S, l'une présentant une courbe de charge classique, l'autre illustrant le phénomène de surcharge.

Le mécanisme navette se produit à potentiel constant (ici à 2,45 V *vs.* Li⁺/Li environ). En revanche, il ne se produit pas dans tous les cas, puisque sa mise en place dépend de la capacité des espèces à diffuser au travers de l'électrolyte. Celle-ci est donc fonction du régime de cyclage, qui fixe le temps dont dispose les espèces pour diffuser au travers de l'électrolyte (mécanisme visible à bas régime). De même, la température de cyclage (Figure 1-21-a), ainsi que la viscosité des solvants d'électrolyte (Figure 1-21-b), jouent un rôle important sur ce mécanisme navette, puisque ces paramètres fixent la mobilité des espèces dans l'électrolyte (mécanisme navette favorisé à température élevée ou pour des faibles viscosités).

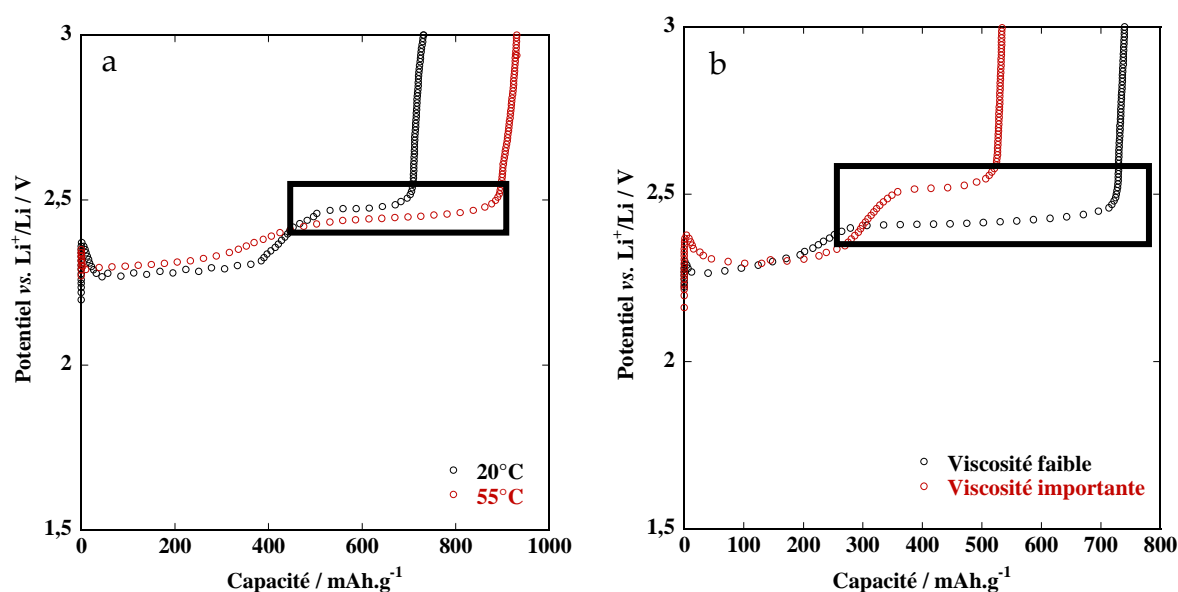


Figure 1-21. Courbes de charge galvanostatique de différents accumulateurs Li/S. Sur la gauche (a), influence de la température de cyclage (formulation d'électrolyte à base de tétraéthylène glycol diméthyléther). Sur la droite (b), influence de la viscosité du solvant d'électrolyte (formulations d'électrolytes à base de monoéthylène glycol diméthyléther *vs.* polyéthylène glycol diméthyléther).

L'utilisation de navettes redox est normalement mise à profit pour protéger les accumulateurs contre la surcharge (en effet, certains accumulateurs Li-ion tolèrent très mal les charges prolongées).⁷³ Ainsi, ce mécanisme intrinsèque peut logiquement être vu comme un moyen de protéger les accumulateurs Li/S contre les phénomènes de surcharge. Cependant, comme celui-ci se produit autour de 2,4 V, l'accumulateur n'a pas encore terminé sa charge. Si cette navette est partielle, c'est-à-dire si l'oxydation à l'électrode positive est plus rapide que la réduction à l'électrode négative, l'accumulateur continue de se charger progressivement, et la borne supérieure de cyclage est atteinte au bout d'un certain temps. La charge totale de l'accumulateur est possible mais très longue, ce qui entraîne une chute importante de l'efficacité coulombique. En revanche, ce mécanisme navette peut aussi se mettre en place à l'infini (Figure 1-22), si la mobilité des espèces est favorisée. Dans ce cas, l'accumulateur n'est jamais totalement chargé, ce qui pose problème pour les cycles suivants, et la mise en place de ce mécanisme navette n'est donc pas souhaitable.

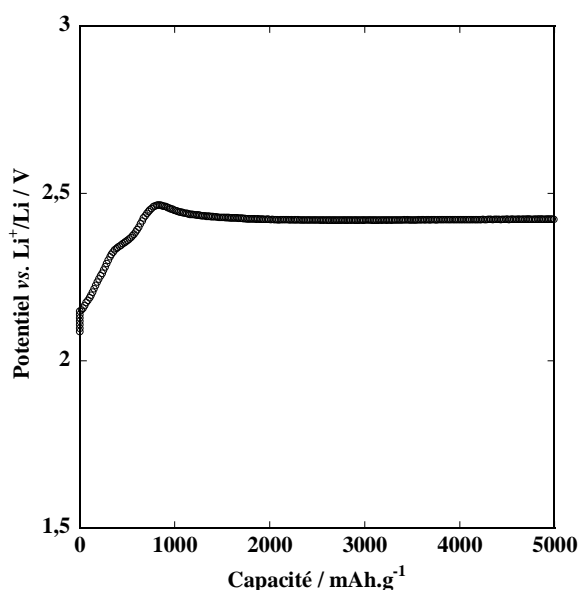


Figure 1-22. Courbe de charge galvanostatique d'un accumulateur Li/S, mettant en évidence la mise en place du mécanisme de navette redox infini.

▪ A l'électrode négative:

1. Comme souligné précédemment, l'utilisation d'une électrode de lithium métal est bien connue pour être délicate, notamment en raison de sa tendance à former des dendrites. En particulier lors de l'utilisation d'électrolytes liquides, cette dernière entraîne quasi systématiquement l'apparition de courts-circuits en cyclage, ou lorsque les densités de courant sont trop importantes.
2. Le lithium métal est connu pour être très réactif vis-à-vis des électrolytes organiques et de leurs impuretés. Ce dernier se passive immédiatement lors de l'activation de l'accumulateur. La couche de passivation est alors composée de produits de dégradation des solvants organiques, du sel de lithium et des impuretés en présence. Si cette couche de passivation formée *in situ* n'est pas bonne conductrice ionique, l'électrode sera bloquante et l'accumulateur défaillant. De même, si cette couche est formée en continu, l'électrode de lithium sera graduellement consommée, et ne sera alors plus disponible pour participer aux processus électrochimiques.

Après avoir décrit le système Li/S dans son ensemble, nous présentons ensuite un état de l'art de la technologie, actuellement à l'étude dans de nombreux laboratoires.

1.2.3 Etat de l'art

Pour tenter de résoudre les limitations du système Li/S mentionnées précédemment, différentes stratégies sont considérées à l'heure actuelle. Certaines équipes ont pris le parti de travailler sur la composition de l'électrode positive, *via* le prétraitement de la matière active ou l'optimisation de la formulation d'électrode. D'autres équipes se concentrent sur le développement d'électrolytes performants. Enfin, une minorité d'équipes travaille sur l'électrode négative, essayant de diminuer sa réactivité vis-à-vis des polysulfures de lithium, et de limiter la formation de dendrites. Nous commençons, dans un premier temps, par décrire les travaux portant sur le développement d'électrodes positives.

1.2.3.1 Electrodes positives pour accumulateurs Li/S

L'un des principaux inconvénients du soufre élémentaire vient de sa faible conductivité électronique. Or, pour permettre aux réactions électrochimiques de se produire rapidement aux électrodes, ces dernières doivent être globalement bonnes conductrices électroniques. Dans la suite du paragraphe, les différentes voies d'amélioration rapportées dans la littérature, visant à pallier cette faible conductivité électronique de la matière active, sont décrites.

▪ Choix de l'additif conducteur électronique

Comme présenté dans le paragraphe 1.2.1, l'électrode positive de soufre élémentaire est généralement composée de matière active, d'un additif carboné et d'un liant, les deux derniers constituants étant non électroactifs. La nature du carbone peut être variée, et les différents matériaux employés sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau 1-2. Principales caractéristiques des matériaux carbonés employés dans la littérature, pour la formulation d'électrodes positives de soufre.^{74,75,76,77,78} MA = matière active.

	Noir de carbone, type Super P® (SP)	Noir de carbone, type Ketjenblack® (KB, Azko Nobel)	Carbone activé (CA)	Fibres de carbone, de type VGFC® (Showa Denko)	Nanotubes de carbone (NTC)
Structure	Amorphe	Amorphe	Amorphe	Graphite	Graphite
Taille des particules / nm	40	30	8000-15000	Diamètre: 150 Longueur > 10000	Diamètre: 1-25 Longueur > 1000
BET / m².g⁻¹	60	800	1900	13	-
Intérêt	Particules fines dispersées autour de la MA	Particules fines dispersées autour de la MA Surface développée	Macro, méso et micro pores	Facteur de forme Chemins de conduction	Facteur de forme Chemins de conduction
Références	59,79	80,81	82,83	84,85	86,87

Le noir de carbone est classiquement employé pour enrober les particules de soufre, et assurer la percolation électronique de l'électrode, comme décrit par Cheon *et al.*⁸⁸ Les additifs de type « Ketjenblack® » ou « carbone activé » sont préférés dans certains cas, comme rapporté par Park *et al.* ou Wang *et al.*, en raison de leurs surfaces spécifiques développées importantes.^{82,89,90,91} En particulier, le carbone activé est utilisé par Wang *et al.* ou Kim *et al.*,^{82,92} pour permettre la fine dispersion de la matière active soufrée dans l'électrode. Par dépôt en phase vapeur du soufre dans les pores du carbone, la matière active est ainsi confinée (pas d'autodécharge et de perte de capacité), et bien dispersée (bonne utilisation du soufre) au sein de l'électrode positive tout au long du cyclage. Wu *et al.* affichent une capacité* de 1200 mAh.g⁻¹ en première décharge, de même qu'une bonne tenue en cyclage, puisque 750 mAh.g⁻¹ sont encore restitués après 60 cycles (à 100 mA.g⁻¹, avec 49% de S dans l'électrode).⁹⁰ En revanche, ce mode de préparation présente l'inconvénient d'induire une polarisation plus importante en décharge, probablement attribuée, selon les auteurs, à la nécessité de dépenser une énergie supplémentaire pour rompre les liaisons C-S formées par contact intime du carbone et du soufre.⁸²

Concernant les additifs de type VGCF® ou NTC, ceux-ci sont généralement utilisés pour améliorer la conductivité électronique des électrodes épaisses, leur facteur de forme important leur permettant de former un bon réseau de percolation électronique.⁹³ Par la même occasion, ces additifs améliorent le nombre de points de contact électroniques. Ils sont donc également utilisés pour améliorer les performances en puissance des électrodes.⁹⁴ L'ajout de NTC permet, selon Yuan *et al.*, d'atteindre une capacité de 900 mAh.g⁻¹ au premier cycle, et une rétention de capacité de 75% après 60 cycles (à 100 mA.g⁻¹, et 68% de S dans l'électrode).⁸⁷ Han *et al.* affirment également obtenir encore 40% de la capacité initiale à régime rapide (1600 mA.g⁻¹, avec 50% de S dans l'électrode).

▪ Ajout d'un additif adsorbant des polysulfures de lithium

A la différence du noir de carbone, les additifs NTC et « Ketjenblack® » peuvent également être employés pour leur effet adsorbant. En effet, Kim *et al.*, Choi *et al.* ou Han *et al.*, rapportent l'effet bénéfique de l'addition de carbone à surface développée importante, qui permet, d'après les auteurs, de limiter la dissolution de la matière active, cette dernière restant préférentiellement adsorbée sur l'additif.^{67,95,96} Choi *et al.* rapportent ainsi une capacité de première décharge de 1200 mAh.g⁻¹ (à 100 mA.g⁻¹, et avec moins de 60% de S dans l'électrode), ainsi qu'une meilleure cyclabilité.

* Dans le document, les capacités de stockage massiques, rapportées ou expérimentalement obtenues, sont données en mAh.g⁻¹ de soufre contenu dans l'électrode positive, d'où la notation mAh.g⁻¹.

Dans le même but, des additifs, de type métallique ou oxyde (oxydes d'aluminium, de vanadium, ...), peuvent être ajoutés à la formulation d'électrode positive, comme revendiqué par Gorkovenko *et al.* ou Zhang *et al.*, et présentent également un effet adsorbant sur les polysulfures.^{97,98} A titre d'exemple, Song *et al.* affirment obtenir une capacité relativement stable et supérieure à 1000 mAh.g⁻¹ pendant plus de 50 cycles (à C/10), grâce à l'utilisation du composé Mg_{0,6}Ni_{0,4}O.⁹⁹ Cependant, ces résultats sont à nuancer, puisqu'ils ont été obtenus pour une électrode pauvre en soufre (seulement 20% en masse).

▪ Préparation du composite carbone/soufre

Concernant le mélange de la matière active et de l'additif carboné, celui-ci peut se faire de différentes façons. De manière la plus simple, et comme rapporté par Kim *et al.* ou Ahn *et al.*, le mélange peut se faire directement lors de la préparation de l'électrode composite.^{88,100} Le soufre est alors mélangé avec l'additif conducteur et le liant polymère par agitation mécanique, avant mise en forme de l'électrode. Grâce à cette étape d'homogénéisation, le carbone est supposé se répartir autour des particules de soufre, et créer ainsi un réseau percolant.

Une étape de broyage peut également être employée, comme rapporté par Choi *et al.* ou Sun *et al.*, et permet d'obtenir un mélange plus intime des matériaux.^{101,102} Cependant, cette étape supplémentaire n'est pas toujours décrite comme étant bénéfique, puisqu'elle peut entraîner une destruction de la porosité de l'électrode. Cheon *et al.* rapportent, par exemple, une chute drastique de la capacité, qui passe de 70 à 20 % d'utilisation du soufre, lorsque l'encre n'est plus simplement mélangée par agitation magnétique mais broyée (à C/10, et avec 60% de S dans l'électrode).⁸⁸

Une autre manière de mélanger la matière active avec l'additif carboné consiste à broyer le soufre et le carbone en voie sèche, comme présenté par Yuan *et al.* ou Dominko *et al.*^{103,104} Ainsi prétraité, le soufre se retrouve enrobé de carbone, et le composite présente une conductivité électronique globalement améliorée par rapport au soufre seul. Dans la même optique, le carbone peut être déposé autour des particules de soufre par dépôt en phase vapeur, ce qui permet, d'après les auteurs, de restituer près de 1200 mAh.g⁻¹ en première décharge (à 100 mA.g⁻¹, et avec moins de 60% de S dans l'électrode).⁶⁷

A l'inverse, mais toujours dans le même but (conductivité électronique améliorée, meilleure utilisation du soufre), une structure cœur-écorce peut également être préparée à partir de noir de carbone, sur lequel est déposée une couche de soufre. Wang *et al.* proposent la précipitation du soufre sur des nanoparticules de noir de carbone.¹⁰⁵ La synthèse est réalisée dans l'eau ou l'éthanol, selon le mécanisme présenté ci-dessous. Un dépôt de soufre d'environ 10 nm d'épaisseur est réalisé sur les particules de carbone (68% de S dans l'électrode), ce qui permet d'augmenter la

capacité de décharge (1200 mAh.g^{-1} à 100 mA.g^{-1}), la tenue en cyclage ($> 800 \text{ mAh.g}^{-1}$ après 50 cycles), et les performances en puissance (670 mAh.g^{-1} à 800 mA.g^{-1}).

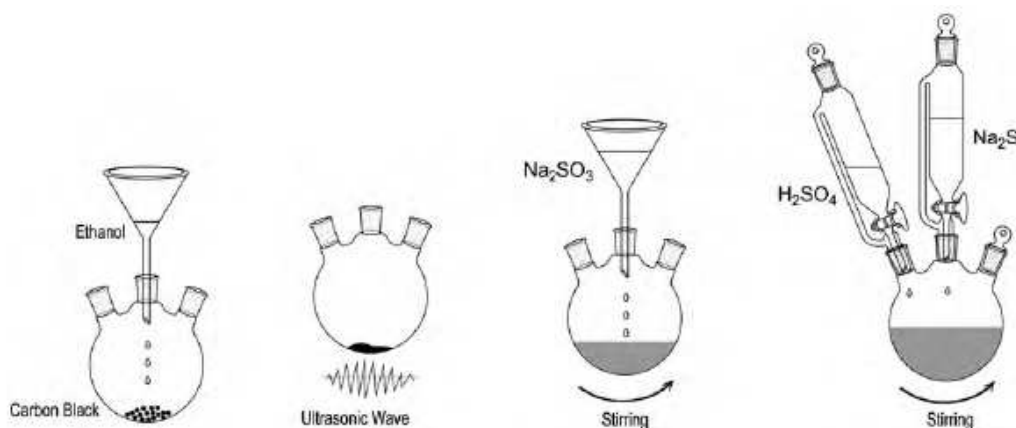
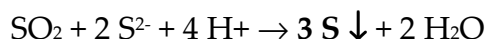


Figure 1-23. Mode opératoire de synthèse du composite cœur-écorce C-S, décrit par Wang *et al.*¹⁰⁵

Dans la même optique (structure cœur-écorce), une alternative au carbone est présentée par Zhang *et al.*¹⁰⁶. Elle consiste en l'utilisation d'un gel d'oxyde de vanadium (V_2O_5). L'enrobage des particules de soufre (cœur) par V_2O_5 (écorce) permet d'améliorer les performances en puissance des électrodes (bonne conductivité électronique de V_2O_5), et d'augmenter le potentiel moyen des accumulateurs (activité électrochimique de V_2O_5). Le potentiel moyen de fonctionnement se situe alors autour de $2,4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, contre environ $2,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ pour un accumulateur Li/S conventionnel.

D'autres approches de réalisation de composites carbone/soufre, un peu moins classiques, sont également rapportées dans la littérature. En particulier, Nazar *et al.* proposent l'utilisation d'une structure de carbone mésoporeux (alignement de tubes de carbone), qui offre un volume de pores important, une bonne conductivité électronique, et la possibilité de confiner la matière active dans les canaux laissés libres entre les tubes.⁵¹ Une fois préparée, la structure carbonée est prétraitée par immersion dans une solution de polyéthylène glycol (PEG), qui permet de rendre sa surface hydrophile. Le soufre est ensuite déposé au sein de la structure, par dépôt en phase liquide (montée du soufre liquide dans les canaux de carbone par capillarité), et s'y retrouve confiné. Un schéma de la structure du composite, tel que décrit par Nazar *et al.*, est présenté sur la Figure 1-24.

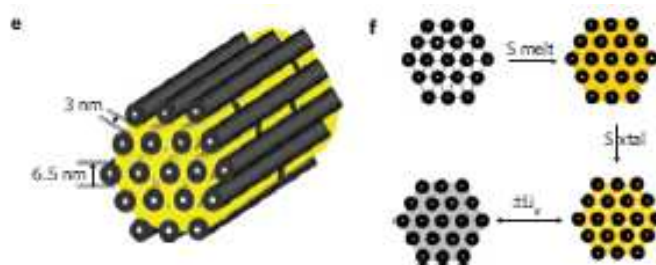


Figure 1-24. Schéma de principe de la préparation du composite carbone/soufre, telle que décrite par Nazar *et al.*⁵¹

Cette architecture permet de confiner les polysulfures de lithium formés au cours de la décharge, de réduire leur diffusion vers l'électrode négative, et de limiter la perte de capacité en cyclage. De cette manière, l'efficacité coulombique est très bonne (99,94% selon les auteurs), et la perte de capacité est faible (85% de la capacité initiale conservés après 20 cycles). Cette organisation permet également d'accueillir un dépôt important de produits de fin de décharge, et offre une structure tampon aux variations de volume de l'électrode en cyclage (volume de Li_2S deux fois plus important que celui du soufre). Cependant, les auteurs s'accordent à dire que le confinement des polysulfures dans la structure n'est pas parfait, puisque l'électrolyte se retrouve tout de même en contact avec la matière active soufrée. Ainsi, la teneur en composés soufrés augmente progressivement dans l'électrolyte au cours du cyclage, témoignant de cette dissolution graduelle. Cependant, ce phénomène reste, selon les auteurs, tout de même largement inférieur en rapport à l'utilisation d'un noir de carbone conventionnel.

Dudney *et al.* rapportent la préparation d'un composite carbone/soufre qui peut s'apparenter à celle proposée par Nazar *et al.*⁷¹ L'objet de leur étude consiste en la synthèse d'un carbone présentant une porosité bimodale. Ce carbone structuré est synthétisé à partir de carbone mésoporeux (synthèse « template »), qui est activé en milieu hydroxyde de potassium (KOH). Ce traitement permet de créer une multitude de micropores ($< 2 \text{ nm}$), en plus des mésopores déjà existant (7 nm). L'idée de cette porosité bimodale est de conférer à la matière active des environnements favorables à son confinement dans l'électrode, quel que soit son état physique. Ainsi, le soufre, initialement solide, est contenu dans les micropores, comme présenté sur la Figure 1-25. En revanche, en décharge, les polysulfures de lithium se solubilisent dans les canaux mésoporeux (volume plus important). Le matériau permet ainsi de restituer 1585 mAh.g^{-1} (à $2,5 \text{ A.g}^{-1}$, et 25% de S dans l'électrode).

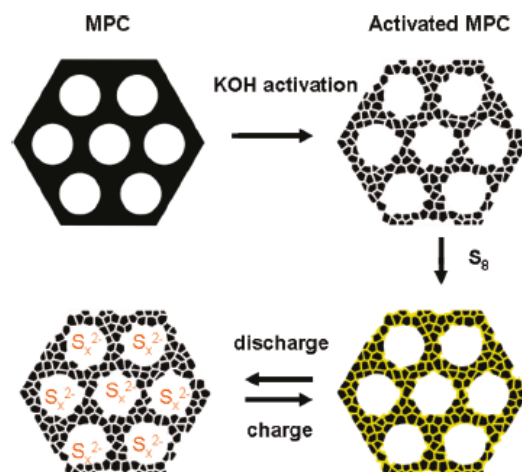


Figure 1-25. Schéma de principe du composite carbone/soufre, tel que proposé par Dudney *et al.*, mettant en évidence la structure initiale du matériau et son comportement en cyclage.⁷¹

Cependant, la tenue en cyclage de ce type de carbone structuré semble moins bonne que celle annoncée par Nazar *et al.*, puisque seulement 50% de la capacité initiale sont restitués après 20 cycles. Il semblerait, d'après les auteurs, que cette chute de capacité soit liée à la dissolution de la matière active dans l'électrolyte, et à sa diffusion vers l'électrode négative. Ainsi, ce type de composite carbone/soufre structuré et poreux permet, à première vue, d'augmenter significativement la capacité des premiers cycles. En revanche, il semble que les polysulfures de lithium ne soient pas parfaitement confinés dans ce genre de structures, et soient amenés à diffuser à un moment ou un autre.

▪ Prétraitement de la matière active

La poudre de matière active peut être broyée, de manière à réduire la taille des particules de soufre, et à obtenir une meilleure utilisation de la capacité.^{59,95} En effet, selon Choi *et al.*, la taille des particules de matière active influe sur la nature du réseau percolant. Et plus les particules de soufre sont fines, plus la surface de contact soufre/carbone est importante, ce qui permet d'augmenter le pourcentage d'utilisation de la matière active (passage de 35 à 50% d'utilisation lorsque la taille des particules passe de 20 à 5 μm).⁹⁵ Dans la même optique, le soufre peut être préalablement tamisé.⁶⁷

D'autres études visent à coupler le soufre élémentaire avec un polymère conducteur, de type polythiophène ou polypyrrole.^{107,108} Ces polymères permettent, d'après les auteurs, d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode, tout en ayant un effet de rétention des polysulfures de lithium. En outre, les auteurs s'accordent à dire que la présence de ce polymère permet de fixer la matière active à l'électrode positive, ce qui empêche son agglomération au cours du cyclage. Les meilleures performances électrochimiques sont rapportées par Wu *et al.*, qui observent une stabilité de leur électrode à 1000 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pendant plus de 80 cycles.¹⁰⁷

▪ Autres paramètres d'électrode positive

Concernant la mise en forme de l'électrode positive, celle-ci est généralement déposée sur un feuillard d'aluminium,^{59,80} d'inox,¹⁰⁹ ou sur un polymère prétraité.^{110,111} Elle peut également être pressée sur une pastille d'inox ou de nickel.^{106,112}

La composition des électrodes varie beaucoup d'une publication à l'autre. Cependant, la quantité de liant est bien souvent maintenue autour 10 %, ce qui permet d'assurer un bon contact entre la matière active et l'additif conducteur. Il est parfois ajouté jusqu'à 20% de liant, notamment lorsque la quantité d'additif carboné est importante, ce qui permet de conserver une bonne tenue mécanique de l'électrode.¹¹³

Différents liants polymères sont employés dans la littérature. Le polymère le plus courant reste le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), utilisé en solution dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).^{67,113,71} Ce polymère est stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte organique, mais également électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel des accumulateurs Li/S. Il ne se dissout pas dans les solvants organiques, gonfle très peu, et permet donc à l'électrode de conserver sa morphologie et sa tenue mécanique en cyclage. Le poly(oxyde d'éthylène) (POE) est parfois employé dans l'acétonitrile ou l'isopropanol,^{80,88} de même que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) en suspension dans l'éthanol ou l'eau.^{82,114} Quelques auteurs rapportent également la préparation d'électrodes positives en voie aqueuse, qui nécessite l'utilisation de carboxyméthylcellulose (CMC) ou de gélatine.^{102,115}

▪ Formulation d'électrodes composites à base de Li₂S

Les problèmes de sécurité, inhérents à l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal, peuvent être résolus grâce à l'utilisation d'une électrode positive contenant une source de lithium, *i.e.* à base de sulfure de lithium (Li₂S, capacité théorique de 1170 mAh.g_{Li₂S}⁻¹). L'électrode de Li₂S peut alors être couplée à un matériau d'électrode négative, tel que le graphite (C), le silicium (Si),¹¹⁷ l'étain (Sn),^{118,116} ... et il s'agit alors d'accumulateurs Li-ion. Plusieurs équipes, comme celles de Scrosati *et al.* ou Cui *et al.*, ont pris le parti du Li-ion/S, qui présente l'avantage de supprimer la problématique des dendrites.^{117,118} En revanche, le mécanisme de charge/décharge de ce type d'accumulateur reste inchangé, de même que les problèmes inhérents (dissolution, faible conductivité électronique de la matière active, passivation en fin de cycle, mécanisme navette, ...). La matière active Li₂S est, tout comme le soufre élémentaire, isolante électronique. Par conséquent, elle doit être enrobée de carbone (par broyage ou frittage flash).^{119 120} Des capacités proches de 400 mAh.g_{Li₂S}⁻¹ (à 146 mA.g⁻¹, et 50% de Li₂S dans l'électrode) sont obtenues en 1^{ère} décharge par Cui *et al.* et leur nanofils de Si,¹¹⁷ tandis que Scrosati *et al.* obtiennent

1050 mAh.g_{Li₂S}⁻¹ (à C/20, avec 35% de Li₂S dans l'électrode, contre une électrode négative de Sn-C).¹¹⁹

Après avoir présenté les travaux d'optimisation de l'électrode positive de soufre, nous décrivons, dans la section suivante, les travaux portant sur l'électrode négative.

1.2.3.2 Electrodes négatives pour accumulateurs Li/S

Comme décrit précédemment, l'électrode négative des accumulateurs Li/S est classiquement composée d'une feuille de lithium métallique. Cependant, en raison de sa réactivité importante vis-à-vis des électrolytes organiques, et de sa tendance à former des dendrites, les équipes tentent de développer des moyens de protection de cette électrode de lithium. Par exemple, la compagnie PolyPlus possède une dizaine de brevets sur la thématique.^{121,122,123} Une intercouche (Li₃N-CuN_x) peut être déposée sur le lithium métal par dépôt en phase vapeur, suivie d'un dépôt de céramique conductrice des ions lithium (type LiSICON, pour « L*ithium* S*uper* I*on* C*ON*ductor », par exemple Li_xAl_yGe_z(PO₄)₃). Cette couche d'électrolyte « tout-solide » permet d'empêcher la formation de dendrites, en assurant la rigidité de l'interface lithium/électrolyte. L'inconvénient de ce système réside néanmoins dans la fragilité de la couche céramique. En effet, cette dernière est réalisée la plus fine possible, en raison de la mauvaise conductivité ionique du matériau (de l'ordre de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à température ambiante).¹²⁴ Ainsi, de quelques microns seulement, la couche risque de se fissurer en cyclage (cycles de dissolution/précipitation du lithium métal, électrode négative qui gonfle en charge et se consomme en décharge). Et en cas de fissure, la formation de dendrites risque alors d'être exacerbée. Un concept plus ou moins similaire est présenté par Mikhaylik *et al.*, de la compagnie Sion Power,¹²⁵ qui travaille depuis des années sur la technologie Li/S.

Une autre possibilité, décrite dans un brevet de Visco *et al.*,¹²⁶ consiste à mettre directement en contact la couche de céramique conductrice ionique avec l'électrode négative. Dans ce cas, des matériaux stables vis-à-vis du lithium métal doivent être employés, tels que le LiPON de formule Li_xPO_yN_z, habituellement employé en tant qu'électrolyte solide dans les micro-batteries au lithium.¹²⁷ Une autre alternative consiste enfin en l'utilisation d'une couche protectrice polymère (plus souple), tel que rapporté par Lee *et al.*¹²⁸ Une solution de macromonomères (ici du poly(éthylène glycol diméthacrylate), en mélange avec un amorceur radicalaire et de l'électrolyte liquide (assurant ultérieurement la conductivité ionique dans la couche polymère), est déposée à la surface de l'électrode négative. Après activation UV, une couche d'une dizaine de microns recouvre le feuillard de lithium métal, ce qui permet, d'après les auteurs, de supprimer le phénomène de mécanisme navette, ou du moins de le ralentir.

Une alternative au lithium métal consiste en l'utilisation d'une électrode négative lithiée. Il peut s'agir d'alliages de type LiAl, LiGe, LiSi, ... tels que décrit par Kobayashi *et al.*, Huang *et al.*, ou Machida *et al.*^{129,130,131} L'utilisation de ces alliages, en tant que matériaux d'électrodes négatives, est un très bon moyen de supprimer la formation de dendrites en charge.¹³² Le potentiel de fonctionnement de ces électrodes négatives est légèrement supérieur à 0 V, compris entre 0,1 et 0,7 V *vs.* Li⁺/Li, mais la perte d'énergie est largement compensée par le gain en sécurité des accumulateurs.¹⁵ D'autres équipes de recherche proposent l'utilisation de graphite lithié.^{133,134,135} L'électrode de carbone est généralement préparée de manière classique, et l'étape de lithiation chimique se fait par mise en contact du matériau carboné avec une feuille de lithium métal, ou par dépôt en phase vapeur de lithium métal. L'étape de lithiation peut également se faire par voie électrochimique (cyclage de l'électrode de carbone vis-à-vis de lithium métal, puis récupération de celle-ci). L'inconvénient de cette technique de lithiation vient cependant de sa faisabilité industrielle, qui semble difficile à mettre en œuvre pour une production en grande quantité et sur de grandes surfaces.

Enfin, comme mentionné précédemment (paragraphe 1.2.3.1), une alternative au lithium métal consiste en l'utilisation d'une électrode négative d'étain (Sn) ou de silicium (Si), en combinaison d'une électrode positive de Li₂S. Cette alternative permet la réalisation d'accumulateurs Li-ion/S, et est décrite par Cui *et al.* et Scrosati *et al.*^{117,118} Les travaux menés sur la formulation d'électrolytes organiques sont présentés dans la section suivante.

1.2.3.3 Electrolytes pour accumulateurs Li/S

▪ Electrolytes conventionnels d'accumulateurs Li-ion

Les accumulateurs Li-ion sont généralement composés d'électrolytes liquides organiques, à base de sel de lithium hexafluorophosphate (LiPF₆), dissous dans un mélange de solvants carbonate, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de diméthyle (DMC).⁷³ Cependant, ce type d'électrolyte liquide n'est pas communément utilisé dans les accumulateurs Li/S.⁸¹ Certains auteurs rapportent tout de même l'utilisation de ce type de solvants vis-à-vis de l'électrode de soufre, tels que Wang *et al.*, He *et al.* ou Zhang *et al.*^{82,106,136}

▪ Electrolytes liquides à base de solvants éthers

A la différence des accumulateurs Li-ion, les accumulateurs Li/S sont composés d'électrolytes à base d'éthers, comme présenté par Rauh *et al.* ou Peled *et al.*^{46,137,138} Les éthers, tels que le 1,3-dioxolane (DIOX) ou le tétrahydrofurane (THF), sont utilisés dans ce système depuis les années 80, et permettent une solubilité importante des

polysulfures de lithium (jusqu'à 10 mol.L⁻¹ pour Li₂S₉ dans le THF).⁴⁶ Plus récemment, les solvants de type glyme, tel que le 1,2-diméthoxyéthane (DME), ont été suggérés par Visco *et al.*,¹³⁹ et permettent également d'obtenir une bonne solubilisation des polysulfures de lithium formés en cyclage. Ils sont, à l'heure actuelle, les solvants les plus couramment utilisés dans les accumulateurs Li/S. Une formule générale de cette famille de solvants est donnée ci-dessous.

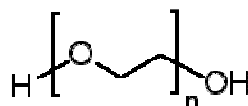
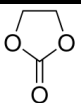
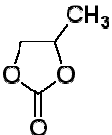
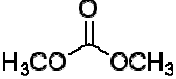



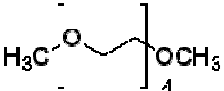


Figure 1-26. Formule chimique générale des solvants de type glyme (n=1, 2, 3, ...).

Le Tableau 1-3 donne une liste des solvants employés dans les accumulateurs au lithium (Li-ion et Li/S), et répertorie leurs principales caractéristiques.

Tableau 1-3. Tableau récapitulatif des différents solvants organiques utilisés dans les électrolytes liquides d'accumulateurs au lithium (Li-ion et Li/S).^{140,141,142}

Nom	Structure	M _w / g.mol ⁻¹	ε	η / cP	DN
EC		88,1	89,6	1,86	16,4
PC		102,1	64,4	2,5	15,1
DMC		90,1	3,12	0,59	-
DIOX		74,1	6,79	0,58	-
THF		72	7,4	0,46	20
DME		90,1	7,3	0,455	24
TEGDME		222,3	7,9	4,05	16,6

Tout comme les carbonates, les solvants de type éther ne sont pas stables vis-à-vis du lithium métal, et se réduisent sur l'électrode négative. Cependant, ils entraînent la formation d'une couche de passivation stable (appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interface »),¹⁴³ qui permet au final de protéger l'électrode négative.^{141,144,145} D'une manière générale, les solvants de type éther peuvent être employés dans tous les types d'accumulateurs au lithium. Par exemple, un électrolyte à base de DIOX est utilisé dans les accumulateurs Li/Li_{0,3}MnO₂ développés par Tadiran.¹⁴⁵ Cependant, la stabilité électrochimique en oxydation des éthers est moins bonne que pour les carbonates (< 4V *vs.* Li⁺/Li, contre 4,5 V *vs.* Li⁺/Li environ pour les carbonates), ce qui explique qu'ils soient très peu utilisés.⁷³ Toutefois, cette fenêtre de stabilité reste tout à fait compatible avec l'accumulateur Li/S (cyclé entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li).

Bien que présentant des constantes diélectriques plus faibles que les carbonates, les solvants éthers offrent des conductivités ioniques relativement élevées (supérieures à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C), grâce à leur capacité à solvater les ions lithium, propriété se traduisant par des nombres donneurs importants (DN, défini par Gutmann *et al.*).^{140,141,142}

Les glymes les plus communément employés dans la littérature sont le monoglyme (1,2-diméthoxyéthane ou DME)^{61,71,95,108,146,147} et le diglyme (diéthylène glycol diméthyléther),^{57,148} peu visqueux. Des glymes plus longs, et donc plus visqueux, comme le tétraglyme (tétraéthylène glycol diméthyléther ou TEGDME),^{51,59,67,96,101,149,150,151} ou les polyglymes de faibles masses molaires ($150 < M_w < 400 \text{ g.mol}^{-1}$, polyéthylène glycol diméthyléther ou PEGDME), sont également employés.^{57,99,152}

Pour pallier la viscosité non négligeable des glymes ($\eta > 4 \text{ cP}$ pour le TEGDME, contre $\eta \approx 2 \text{ cP}$ pour les carbonates), l'éther cyclique 1,3-dioxolane (DIOX) est très souvent utilisé comme co-solvant ($\eta = 0,58 \text{ cP}$, ratios généralement de 50 à 70 % en DIOX).^{113,115,149} Cet éther cyclique permet, au passage, d'améliorer les propriétés de la couche de passivation du lithium métal, puisque celui-ci réagit avec l'électrode négative par ouverture du cycle, et forme des oligomères alkoxydes qui améliorent l'élasticité de la SEI.^{80,153}

▪ Solvants alternatifs d'électrolytes liquides

La plupart des études décrites dans la littérature sont réalisées dans des électrolytes à base d'éthers. Cependant, d'autres solvants sont également mentionnés, comme par exemple la famille des sulfones.^{51,104,154} Autre option, Choi *et al.* et Peled *et al.* proposent l'addition de toluène apolaire dans l'électrolyte (ajout de 2 à 10% en volume), qui permet de diminuer la dissolution et la diffusion des polysulfures (polaires) au travers de l'électrolyte.^{47,101} En parallèle, cet additif permet également, selon Choi *et al.*, d'améliorer la mouillabilité de l'électrolyte vis-à-vis de l'électrode positive. Enfin, peu visqueux, le toluène permet d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte.¹⁰¹ Quelques auteurs font également état de l'utilisation de liquides ioniques, affirmant diminuer/limiter la dissolution de la matière active dans l'électrolyte grâce à l'utilisation de cette famille de solvants bien particulière.^{81,155,156,157}

▪ Electrolytes polymères secs et gélifiés

Les électrolytes liquides entraînent une dissolution importante de la matière active, et favorisent la diffusion de cette dernière vers l'électrode négative. Ainsi, une alternative consiste en l'utilisation d'électrolytes polymères, tel que rapporté par Scrosati *et al.* ou Marmorstein *et al.*^{116,158}

Il convient de définir tout d'abord la notion d'électrolyte polymère, qui peut prêter parfois à confusion. Par électrolyte polymère, il est entendu électrolyte solide à température ambiante, constitué d'un mélange de polymère (e.g. poly(oxyde d'éthylène) ou POE) et de sel de lithium. Ce type d'électrolyte peut être utilisé seul (sans membrane), puisqu'il offre une séparation physique des électrodes positive et négative. Le fonctionnement de l'accumulateur doit être mené à une température supérieure à l'ambiante, pour permettre à l'électrolyte d'être à l'état fondu et de conduire ainsi suffisamment les ions lithium ($T > 65^{\circ}\text{C}$ pour le POE). Ce type d'électrolyte polymère est à différencier des électrolytes gélifiés, dans lesquels un polymère est mis en mélange avec un sel de lithium, mais également avec un solvant ou un mélange de solvants organiques. Le sel et le(les) solvant(s) sont piégés dans le polymère, qui est alors dit plastifié. Tout comme l'électrolyte polymère, l'électrolyte gélifié fait également office de séparateur des électrodes positive et négative, et n'est donc pas couplé à un séparateur conventionnel d'électrolyte liquide. En revanche, la différence réside en la température de cyclage, puisque ce type de membrane électrolytique fonctionne à température ambiante (présence de solvants qui gonflent la structure).⁷³ Un schéma récapitulatif des deux systèmes est présenté sur la Figure 1-27. Les technologies d'électrolytes polymères secs (a) et gélifiés (b) permettent toutes deux d'améliorer la sécurité des accumulateurs, puisqu'il n'y a plus alors de fuite possible d'électrolyte liquide.¹⁵⁹

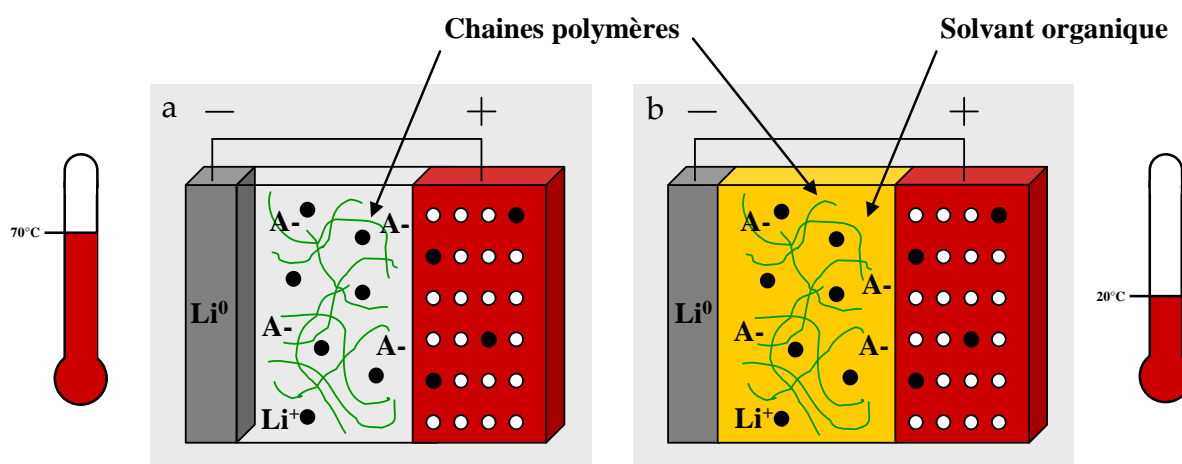


Figure 1-27. Comparaison des deux technologies d'électrolytes polymères: polymère sec (a) et polymère gélifié (b).

Dans le cas d'un accumulateur Li/S, les membranes de type polymère sec sont souvent préférées, puisqu'elles présentent un réel état « tout-solide » à température ambiante, qui permet de limiter la dissolution de la matière active et donc l'autodécharge.^{72,116} De même, à l'état fondu (polymère visqueux), la diffusion des espèces est ralentie, et il est ainsi espéré pouvoir contenir les polysulfures de lithium près de l'électrode positive. En outre, cette technologie permet également de limiter la formation de dendrites sur l'électrode négative de lithium métal, comme proposé

par Armand *et al.*,¹⁶⁰ et peut être vue de surcroît comme un moyen de protection du lithium métal.

Scrosati *et al.* ont également mis au point une formulation à base de POE et de triflate de lithium (LiCF_3SO_3 ou LiTf), qui permet d'atteindre des conductivités comprises entre 10^{-4} et $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 70°C .¹¹⁶ Concernant les performances électrochimiques, Scrosati *et al.* rapportent une efficacité coulombique proche de 100% pendant plusieurs cycles, qu'ils expliquent par le confinement de la matière active à l'électrode positive. Marmorstein *et al.* rapportent également la préparation d'électrolytes polymères à base de POE ou de poly(oxyde d'éthylène-méthylène) (PEMO), en mélange avec le sel (bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ou LiTFSI), et obtiennent des conductivités de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C .¹⁵⁸ En revanche, les performances électrochimiques annoncées viennent contredire les résultats de Scrosati *et al.*, puisque la tenue en cyclage est mauvaise (capacité nulle après 20 cycles). Les auteurs attribuent cette chute de capacité rapide à des réactions irréversibles se produisant en fin de décharge. De même, les courbes de charge mettent en évidence le phénomène de navette redox (dès le 2^{ème} cycle), qui indique une dissolution et une diffusion de la matière active dans le polymère fondu.

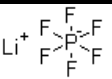
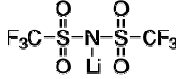
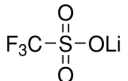
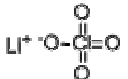
Certaines études rapportent également l'utilisation de membranes gélifiées pour accumulateurs Li/S. Plus particulièrement, les membranes de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (PVdF-HFP), sont utilisées par Lee *et al.*, Wang *et al.* ou Choi *et al.*, et sont plastifiées par des solvants carbonates (EC, PC, ...) ou éthers (TEGDME).^{82,113,128}

▪ Sels de lithium et additifs d'électrolytes liquides, polymères ou gélifiés

La plupart des sels de lithium utilisés dans les accumulateurs Li-ion restent solubles dans les solvants de type éther. Ainsi, différents sels de lithium sont employés dans la littérature. Le Tableau 1-4 répertorie les principales caractéristiques de chacun de ces sels, leurs avantages et inconvénients.

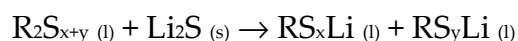
Le sel le plus utilisé dans les accumulateurs Li/S reste le LiTFSI, qui présente une bonne stabilité chimique, thermique et électrochimique (pas de corrosion de l'aluminium dans la fenêtre de potentiel de l'électrode de soufre, pas de formation d'HF). De même, grâce à sa dissociation importante dans les éthers, il permet d'offrir de bonnes conductivités ioniques, de l'ordre de $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C .¹⁶¹ Il constitue donc une alternative au sel de LiPF_6 utilisé dans les accumulateurs Li-ion conventionnels, mais peu soluble dans les solvants éthers.^{141,162}

Tableau 1-4. Liste des sels de lithium utilisés dans les accumulateurs Li/S, de leurs principales caractéristiques, avantages et inconvénients.

Nom	Structure	T _{decomp.} / °C	Avantages	Inconvénients	Réf.
LiPF₆ Hexafluorophosphate de lithium		80	Conductivité	Stabilité thermique HF	51, 82, 106, 118, 133
LiTFSI (Bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium		> 100	Dissociation du sel Stabilité thermique et chimique	Corrosion de l'aluminium (E > 3,5 V)	57, 61, 67, 71, 155
LiTf Trifluorométhane-sulfonate de lithium		> 100	Stabilité thermique et chimique Fenêtre de stabilité Non toxique	Conductivité	59, 101, 119, 149, 150,
LiClO₄ Perchlorate de lithium		> 100	Conductivité Passivation du lithium métal	Explosif	102, 137, 147, 128, 163

D'autres sels ou additifs peuvent également être ajoutés à la formulation des électrolytes liquides ou polymères, afin de leurs conférer des propriétés particulières. Par exemple, la compagnie Sion Power détient un brevet sur l'utilisation d'additifs azotés (*e.g.* de type nitrate de lithium, de formule LiNO₃, ou bien nitrométhane, de formule CH₃NO₂), qui se décomposent *in situ* sur l'électrode négative de lithium métal et la protègent.^{80,164} Ainsi passivée, l'électrode de lithium est beaucoup moins réactive vis-à-vis des polysulfures de lithium dissous dans l'électrolyte, et le mécanisme navette est supprimé. Le brevet fait état d'une efficacité coulombique de 97,8% (à 0,414 mA.cm⁻² et 22°C) lors de l'addition de LiNO₃ à 0,45 mol.L⁻¹ dans un mélange de LiTFSI/DME/DIOX. De même, l'autodécharge semble être diminuée de manière significative, puisque le potentiel en circuit ouvert reste autour de 2,4 V *vs.* Li⁺/Li, tandis qu'une chute rapide du potentiel à 2,15 V est observée pour l'électrolyte classique (sans additif). Aurbach *et al.* ont étudié plus précisément l'effet de cet additif LiNO₃ sur la passivation de l'électrode de lithium métal. Une étude XPS a permis de mettre en évidence la formation de composés Li_xNO_y et Li_xSO_y en surface de l'électrode, qui empêchent le lithium métal de réagir en continu avec la matière active soufrée en solution.⁸⁰

Une autre étude fait état de l'utilisation de composés polysulfures organiques, de formule générale R₂S_x, qui permettent de limiter le dépôt irréversible de Li₂S sur l'électrode de lithium métal.¹⁶⁵ Le composé Li₂S réagit avec l'additif (cf. réaction ci-dessous), et est converti de nouveau en produit soluble et électrochimiquement actif, ce qui limite la perte de capacité au cours du cyclage.



Dans la même optique, Dudney *et al.* rapportent l'utilisation d'un additif d'électrolyte halogéné, type LiBr ou LiCl, qui vient réagir avec le sulfure de lithium précipité sur l'électrode négative et le solubilise.¹⁶⁶ Enfin, l'addition de polysulfures de lithium dans l'électrolyte, comme décrit par Peled *et al.*, permet de diminuer la solubilité de la matière active en solution.¹³⁷ Par effet de saturation, l'électrolyte liquide organique atteint rapidement sa limite de solubilité en espèces soufrées, et les polysulfures de lithium provenant de l'électrode positive ne peuvent alors plus se solubiliser.

▪ Séparateurs poreux pour électrolytes liquides

Enfin, dernier composant de l'électrolyte, le séparateur se compose généralement d'une membrane poreuse de polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), *e.g.* les séparateurs de marque Celgard® (Figure 1-28).^{57,59,71,137,149} Cet élément n'est utilisé qu'en combinaison d'un électrolyte liquide, les électrolytes polymères ou gélifiés assurant déjà par eux-mêmes la séparation physique des électrodes.

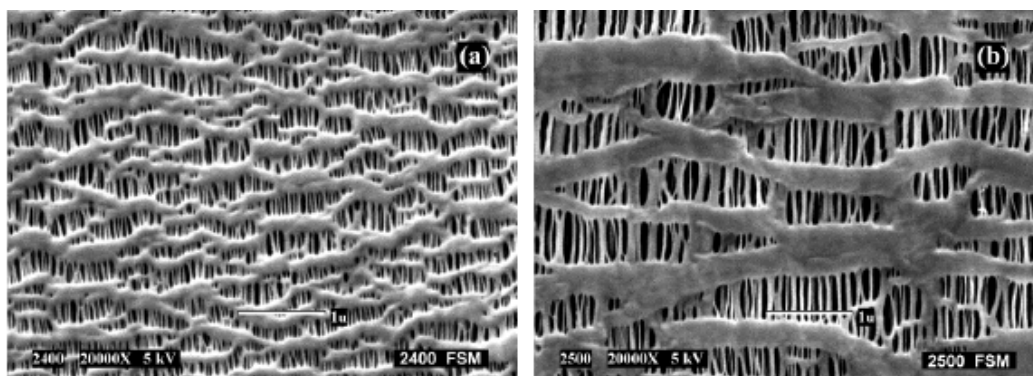


Figure 1-28. Images MEB d'un séparateur de polyoléfines de type Celgard.¹⁵⁹

Le séparateur peut également faire l'objet d'une optimisation, puisqu'il influe sur la mobilité des espèces dans l'électrolyte. Dans le but de confiner la matière active à l'électrode positive, Jung *et al.* ont développé un séparateur bicouche à base de polypropylène recouvert de PVdF-HFP et de nanoparticules d'argile (Montmorillonite).¹⁶⁷ D'après les auteurs, les particules d'argile empêchent le passage des anions polysulfures au travers du séparateur, les confinent dans le compartiment d'électrode positive, et permettent d'améliorer la tenue en cyclage des accumulateurs Li/S.

1.3 Conclusion

La littérature consacrée au développement des accumulateurs Li/S est abondante, et les approches différentes. Beaucoup d'équipes de recherche s'orientent vers l'optimisation de l'électrode positive, dans le but de contenir au maximum la matière active dans l'électrode. Des additifs adsorbants, des structures élaborées de carbone, de même que des méthodes de mélange bien particulières, sont employées pour assurer un bon contact soufre/carbone, et limiter le transport des polysulfures de lithium vers l'électrode négative. Cependant, il semblerait qu'il n'y ait, pour le moment, aucune solution idéale permettant la rétention parfaite des polysulfures à l'électrode positive. En effet, pour qu'il y ait réaction électrochimique à l'électrode positive, il faut qu'il y ait contact entre les trois composants: polysulfures, électrons et ions lithium. Ainsi, le contact de l'électrolyte avec la matière active est nécessaire, et la dissolution de la matière active semble être un passage obligé. En revanche, l'emploi de matériaux structurés, comme ceux proposés par Nazar *et al.* ou Dudney *et al.*, semblent retarder significativement le départ de la matière active de l'électrode positive.

D'autres équipes de recherche s'orientent davantage vers l'optimisation de la composition de l'électrolyte, pour tenter de réduire la dissolution de la matière active ainsi que sa diffusion vers l'électrode négative. Le développement d'électrolytes polymères ou gélifiés semble pouvoir offrir des solutions. Cependant, les résultats se contredisent, et l'intérêt de ce type d'électrolytes reste encore à évaluer. Une interrogation demeure également sur le fait que les carbonates soient, ou non, compatibles avec le soufre élémentaire.

Les formulations à base d'éthers permettent d'atteindre des capacités de décharge intéressantes, mais la tenue en cyclage des accumulateurs reste encore trop faible. L'origine de cette chute de capacité est essentiellement attribuée à la diffusion de la matière active au travers de l'électrolyte, et à sa réaction irréversible avec l'électrode négative. Par conséquent, il semble possible d'améliorer les performances électrochimiques des systèmes, *via* un travail sur la structure et la composition chimique du séparateur. Des additifs d'électrolyte permettent d'améliorer la passivation du lithium métal, et donc la tenue en cyclage. La morphologie de l'électrode de lithium métal étant en constante évolution au cours du cyclage, ces additifs d'électrolyte, présents *in situ*, semblent être un bon moyen pour assurer un effet de protection continu tout au long du cyclage de l'accumulateur.

Enfin, concernant l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal, il semble qu'il y ait actuellement plusieurs solutions pour protéger cette dernière contre la formation de dendrites et la matière active soufrée. Néanmoins, se pose la question

de la viabilité de ces protections, notamment en termes de tenue en cyclage. Une solution plus évidente semble être l'utilisation d'une électrode positive de Li_2S , qui apporte la source de lithium, et qui ouvre la voie à tous les matériaux d'électrode négative autres que le lithium métal.

Ce chapitre d'introduction a donc permis de soulever plusieurs questions quant à l'intérêt d'un travail sur le matériau d'électrode positive et sur la composition de l'électrolyte. Se pose également la question de l'utilisation des électrolytes conventionnels. Ainsi, le travail de thèse a donc consisté en la recherche d'une meilleure compréhension de ce système relativement complexe, et différent des systèmes Li-ion conventionnels en raison de la dissolution de la matière active. Le chapitre suivant est consacré à la compréhension des limitations induites par les matériaux d'électrode positive.

- 19 - R.J. Brodd, K.R. Bullock, R.A. Leising, R.L. Middaugh, J.R. Miller, E. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) K1-K11
- 20 - <http://www.batscap.com/>
- 21 - V. Schwarz, B. Gindroz, « Dossier Stockage de l'Energie », *ADEME*, (2005)
- 22 - S. Jacobs, *Battery Digest*, **11** (1997) 1-4
- 23 - M.S. Whittingham, *Science*, **192** (1976) 1126-1127
- 24 - **US 4009052**, M.S. Whittingham, Exxon, (1977)
- 25 - M.S. Whittingham, « Nanomaterials as anodes for lithium batteries », *Lithium Batteries Discussion 5th*, Arcachon, France, 14 juin 2011
- 26 - F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. De Beer, P. Notten, *J. Power Sources*, **76** (1998) 19-29
- 27 - A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1188-1194
- 28 - C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.*, **7** (2008) 665-671
- 29 - N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 503-507
- 30 - <http://www.valence.com/>
- 31 - <http://www.a123systems.com/>
- 32 - R. Bonnaterre, « Les phosphates métalliques lithiés, une famille pleine d'avenir dans les batteries pour véhicules électriques », *Le blog des énergies nouvelles*, 20 mars 2010
- 33 - H. Li, P. Balaya, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1878-A1885
- 34 - B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2419-2430
- 35 - P.G. Bruce, « Chemical and electrochemical processes in the non-aqueous lithium-air battery », *Electrochemical Society meeting 219th*, Montréal, Canada, 3 mai 2011
- 36 - T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak, P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 1390-1393
- 37 - K.M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1-5
- 38 - S. Kakuda, T. Momma, T. Osaka, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) L1-L2
- 39 - J.C. Leprêtre, « Matériaux organiques pour batteries lithium - Les polymères fonctionnels au cœur des batteries du futur », *Colloque du Groupement Français d'étude et d'application des Polymères*, Paris, France, 18 mai 2010
- 40 - M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribière, P. Poizot, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **8** (2009) 120-125
- 41 - H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J.M. Tarascon, *ChemSusChem*, **1** (2008) 348-355
- 42 - X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 9821-9826
- 43 - **US 3,043,896**, D. Herbert, J. Ulam, (1962)
- 44 - **BE 695,984**, M.L.B. Rao, Mallory Battery Ltd, (1966)
- 45 - **US 3,532,543**, D.A. Nole, V. Ross, Aerojet-General Corp., (1970)
- 46 - R.D. Rauh, K.M. Abraham, G.F. Pearson, J.K. Surprenant, S.B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 523-527
- 47 - E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg, *J. Power Sources*, **26** (1989) 269-271
- 48 - <http://www.sionpower.com/>
- 49 - A. Hayashi, R. Ohtsubo, T. Ohtomo, F. Mizuno, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **183** (2008) 422-426
- 50 - T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, *J. Power Sources*, **182** (2008) 621-625
- 51 - X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Nat. Mat.*, **8** (2009) 500-506
- 52 - L. Gaines, R. Cuenca, « Costs of lithium-ion batteries for vehicles », *Argonne National Lab.*, (2000)
- 53 - A. Stwertka, *A guide to the elements*, 2nd edition, Oxford, (1996)
- 54 - S.C. Abrahams, *Acta Cryst.*, **8** (1955) 661-667

- 55 - M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, Dunod, (1990)
- 56 - **WO 01/057943**, B.D. Katz, M.Y. Chu, L.C. Dejonghe, S.J. Visco, PolyPlus, (2001)
- 57 - J. Shim, K. Striebel, E. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A1321-A1325
- 58 - K. Kumaresan, Y.V. Mikhaylik, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) A576-A582
- 59 - S.E. Cheon, K.S. Ko, J.H. Cho, S.W. Kim, E.Y. Chin, H.T. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A796-A799
- 60 - Y. Jung, S. Kim, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 249-254
- 61 - Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1969-A1976
- 62 - B.S. Kim, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 115-122
- 63 - P. Leghié, J.P. Lelieur, E. Levillain, *Electrochem. Comm.*, **4** (2002) 406-411
- 64 - F. Gaillard, E. Levillain, J.P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, **432** (1997) 129-138
- 65 - A. Evans, M.I. Montegro, D. Pletcher, *Electrochem. Comm.*, **3** (2001) 514-518
- 66 - D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) E283-E290
- 67 - Y.J. Choi, Y.D. Chung, C.Y. Baek, K.W. Kim, H.J. Ahn, J.H. Ahn, *J. Power Sources*, **184** (2008) 548-552
- 68 - S.F. Sciamanna, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (1988) 485-491
- 69 - V.S. Kolosnitsyn, E.V. Karaseva, *Russ. J. Electrochem.*, **44** (2008) 506-50
- 70 - S.E. Cheon, K.S. Ko, J.H. Cho, S.W. Kim, E.Y. Chin, H.T. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A800-A805
- 71 - C. Liang, N.J. Dudney, J.Y. Howe, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 4724-4730
- 72 - X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, L. Huang, J. Jin, *J. Power Sources*, **196** (2011) 3655-3658
- 73 - K. Xu, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4303-4417
- 74 - <http://www.timcal.com/>
- 75 - <http://www.akzonobel.com/>
- 76 - <http://www.picacarbon.com/>
- 77 - <http://www.sdk.co.jp/>
- 78 - <http://www.graphistrength.fr/>
- 79 - L. Yuan, X. Qiu, L. Chen, W. Zhu, *J. Power Sources*, **189** (2009) 127-132
- 80 - D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.S. Kelley, J. affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A694-A702
- 81 - S. Kim, Y. Jung, S.J. Park, *J. Power Sources*, **152** (2005) 272-277
- 82 - J.L. Wang, J. Yang, J.Y. Xie, N.X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.*, **4** (2002) 499-502
- 83 - B.A. Trofimov, M.V. Markova, L.V. Morozova, G.F. Prozorova, S.A. Korzhova, M.D. Cho, V.V. Annenkov, A.I. Mikhaleva, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 2458-2463
- 84 - Y.J. Choi, K.W. Kim, H.J. Ahn, J.H. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **449** (2008) 313-316
- 85 - **KR 06/0115268**, K.W. Kim *et al.*, Industry Academic Cooperation Foundation, (2006)
- 86 - W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. NuLi, *Electrochem. Comm.*, **13** (2011) 399-402
- 87 - L. Yuan, H. Yuan, X. Qiu, L. Chen, W. Zhu, *J. Power Sources*, **189** (2009) 1141-1146
- 88 - S.E. Cheon, J.H. Cho, K.S. Ko, C.W. Kwon, D.R. Chang, H.T. Kim, S.W. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A1437-A1441
- 89 - C.K. Park, S.B. Park, S.Y. Lee, H. Lee, H. Jang, W.I. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31** (2010) 3221-3224
- 90 - F. Wu, S.X. Wu, R.J. Chen, S. Chen, G.Q. Wang, *Chin. Chem. Lett.*, **20** (2009) 1255-1258
- 91 - C. Lai, X.P. Gao, B. Zhang, T.Y. Yan, Z. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 4712-4716
- 92 - **US 03/0113624**, M.S. Kim, D.Y. Yoo, J.Y. Choi, J.K. Lee, Samsung, (2003)
- 93 - W. Guoping, Z. Qingtang, Y. Zuolong, Q. Meizheng, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 263-268
- 94 - C. Fongy, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2010)
- 95 - Y.S. Choi, S. Kim, S.S. Choi, J.S. Han, J.D. Kim, S.E. Jeon, B.H. Jung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 833-835
- 96 - S.C. Han, M.S. Song, H. Lee, H.S. Kim, H.J. Ahn, J.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A889-A893
- 97 - **WO 99/33131**, A. Gorkovenko, T. Skotheim, Z.S. Xu, L. Boguslavsky, Z. Deng, S. Mukherjee, Moltech, (1999)

- ⁹⁸ - Y. Zhang, X. Wu, H. Feng, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 1556-1559
- ⁹⁹ - M.S. Song, S.C. Han, H.S. Kim, J.H. Kim, K.T. Kim, Y.M. Kang, H.J. Ahn, S.X. Dou, J.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A791-A795
- ¹⁰⁰ - H.S. Ryu, H.J. Ahn, K.W. Kim, J.H. Ahn, J.Y. Lee, *J. Power Sources*, **153** (2006) 360-364
- ¹⁰¹ - J.W. Choi, G. Cheruvally, D.S. Kim, J.H. Ahn, K.W. Kim, H.J. Ahn, *J. Power Sources*, **183** (2008) 441-445
- ¹⁰² - J. Sun, Y. Huang, W. Wang, Z. Yu, A. Wang, K. Yuan, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7084-7088
- ¹⁰³ - L.X. Yuan, J.K. Feng, X.P. Ai, Y.L. Cao, S.L. Chen, H.X. Yang, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 610-614
- ¹⁰⁴ - R. Dominko, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.M. Tarascon, *Electrochem. Comm.*, **13** (2011) 117-120
- ¹⁰⁵ - C. Wang, J.J. Chen, Y.N. Shi, M.S. Zheng, Q.F. Dong, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 7010-7015
- ¹⁰⁶ - Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics*, **181** (2010) 835-838
- ¹⁰⁷ - F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 6057-6063
- ¹⁰⁸ - F. Wu, S. Wu, R. Chen, J. Chen, S. Chen, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **13** (2010) A29-A31
- ¹⁰⁹ - H.S. Ryu, H.J. Ahn, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho, T.H. Nam, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 1563-1566
- ¹¹⁰ - **US 02/0106561**, J. Lee, Y. Choi, Y. Jung, S. Choi, C. Hwang, S. Kim, Samsung, (2002)
- ¹¹¹ - Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A306-A311
- ¹¹² - Y. Li, H. Zhan, S. Liu, K. Huang, Y. Zhou, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2945-2949
- ¹¹³ - J.W. Choi, J.K. Kim, G. Cheruvally, J.H. Ahn, H.J. Ahn, K.W. Kim, *Electrochim. acta*, **52** (2007) 2075-2082
- ¹¹⁴ - H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources*, **9** (1983) 281-287
- ¹¹⁵ - B. Jin, J.U. Kim, H.B. Gu, *J. Power sources*, **117** (2003) 148-152
- ¹¹⁶ - J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 5198-5201
- ¹¹⁷ - Y. Yang, M.T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, Y. Cui, *Nanolett.*, **10** (2010) 1486-1491
- ¹¹⁸ - J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 2371-2374
- ¹¹⁹ - J. Hassoun, Y.K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **196** (2011) 343-348
- ¹²⁰ - T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, K. Tsumi, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2928-2934
- ¹²¹ - <http://www.polyplus.com/>
- ¹²² - **WO 05/038962**, S.J. Visco, Y.S. Nimon, B.D. Katz, PolyPlus, (2005)
- ¹²³ - **US 08/0113261**, C.L. De Jonghe, S.J. Visco, Y.S. Nimon, A.M. Sureshini, PolyPlus, (2008)
- ¹²⁴ - <http://www.ohara-inc.co.jp/en/>
- ¹²⁵ - **WO 01/39303**, T.A. Skotheim, C.J. Sheehan, Y.V. Mikhaylik, Moltech, (2001)
- ¹²⁶ - **WO 99/43034**, M.Y. Chu, S.J. Visco, C.L. De Jonghe, Polyplus, (1999)
- ¹²⁷ - J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuh, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *J. Power Sources*, **43** (1993) 103-110
- ¹²⁸ - Y.M. Lee, N.S. Choi, J.H. Park, J.K. Park, *J. Power Sources*, **119-121** (2003) 964-972
- ¹²⁹ - T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, *J. Power Sources*, **182** (2008) 621-625
- ¹³⁰ - **CN 101399329**, Y. Huang, J. Sun, W. Wang, Z. Yu, A. Wang, K. Yuan, Beijing Chemical Industry University, (2009)
- ¹³¹ - N. Machida, K. Kobayashi, Y. Nishikawa, T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 247-250
- ¹³² - P. Suresh, A.K. Shukla, S.A. Shivashankar, N. Munichandraiah, *J. Power Sources*, **132** (2004) 166-171
- ¹³³ - H. Sun, X. He, J. Ren, J. Li, C. Jiang, C. Wan, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4312-4316
- ¹³⁴ - X. He, J. Ren, L. Wang, W. Pu, C. Wan, C. Jiang, *ECS Trans.*, **2** (2006) 47-49
- ¹³⁵ - **CN 101420047**, J. Ren, X. He, W. Pu, L. Wang, L. Li, C. Wan, C. Jiang, Qinghua University, (2008)
- ¹³⁶ - X. He, J. Ren, L. Wang, W. Pu, C. Jiang, C. Wan, *J. Power Sources*, **190** (2009) 154-156

- ¹³⁷ - E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein, Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1621-1625
- ¹³⁸ - H. Yamin, J. Penciner, A. Gorenshtein, M. Elam, E. Peled, *J. Power Sources*, **14** (1985) 129-134
- ¹³⁹ - **WO 00/46870**, Y.S. Nimon, S.J. Visco, M.Y. Chu, PolyPlus, (2000)
- ¹⁴⁰ - V. Gutmann, G. Resch, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.*, **43** (1982) 133-164
- ¹⁴¹ - S. Tobishima, H. Morimoto, M. Aoki, Y. Saito, T. Inose, T. Fukumoto, T. Kuryu, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 979-987
- ¹⁴² - D. Linden, *Handbook of batteries*, 2nd edition, McGraw-Hill, **36.1** (1995)
- ¹⁴³ - E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2047-2051
- ¹⁴⁴ - A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 3089-3101
- ¹⁴⁵ - D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, P. Dan, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1274-1279
- ¹⁴⁶ - N.I. Kim, C.B. Lee, J.M. Seo, W.J. Lee, Y.B. Roh, *J. Power Sources*, **132** (2004) 209-212
- ¹⁴⁷ - W. Wang, Y. Wang, Y. Huang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, A. Wang, K. Yuan, *J. Appl. Electrochem.*, **40** (2010) 321-325
- ¹⁴⁸ - S. Kim, Y. Jung, H.S. Lim, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 889-892
- ¹⁴⁹ - D.R. Chang, S.H. Lee, S.W. Kim, H.T. Kim, *J. Power Sources*, **112** (2002) 452-460
- ¹⁵⁰ - H.S. Ryu, Z. Guo, H.J. Ahn, G.B. Cho, H. Liu, *J. Power Sources*, **189** (2009) 1179-1183
- ¹⁵¹ - **US 6165644**, Y.S. Nimon, M.Y. Chu, S.J. Visco, PolyPlus, (2000)
- ¹⁵² - J.Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J.A. Stride, X. Xu, H.K. Liu, *J. Power Sources*, **196** (2011) 7030-7034
- ¹⁵³ - D. Aurbach, O. Youngman, Y. Gofer, A. Meitav, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 625-638
- ¹⁵⁴ - V.S. Kolosnitsyn, E.V. Karaseva, D.Y. Seung, M.D. Cho, *Russ. J. Electrochem.*, **38** (2002) 1314-1318
- ¹⁵⁵ - J. Wang, S.Y. Chew, Z.W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S.H. Ng, S.L. Chou, H.K. Liu, *Carbon*, **46** (2008) 229-235
- ¹⁵⁶ - L.X. Yuan, J.K. Feng, X.P. Ai, Y.L. Cao, S.L. Chen, H.X. Yang, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 610-614
- ¹⁵⁷ - J.H. Shin, E.J. Cairns, *J. Power Sources*, **177** (2008) 537-545
- ¹⁵⁸ - D. Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources*, **89** (2000) 219-226
- ¹⁵⁹ - P. Arora, Z.J. Zhang, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4419-4462
- ¹⁶⁰ - M. Armand, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 309-319
- ¹⁶¹ - Y. Choquette, G. Brisard, M. Parent, D. Brouillette, G. Perron, J.E. Desnoyers, M. Armand, D. Gravel, N. Slougui, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3500-3507
- ¹⁶² - D. Aurbach, E. Granot, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 697-718
- ¹⁶³ - H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1045-1048
- ¹⁶⁴ - **US 05/0147891**, Y.V. Mikhaylik, Moltech, (2005)
- ¹⁶⁵ - B.A. Trofimov, M.V. Markova, L.V. Morozova, G.F. Prozorova, S.A. Korzhova, M.D. Cho, V.V. Annenkov, A.I. Mikhaleva, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 2458-2463
- ¹⁶⁶ - C. Liang, N.J. Dudney, J.Y. Howe, « Carbon-sulfur nanocomposites and electrolytes for rechargeable lithium/sulfur battery », *Electrochemical Society meeting 219th*, Montréal, Canada, 4 mai 2011
- ¹⁶⁷ - K.N. Jung, M.A. Park, K.H. Shin, C.S. Jin, « Preparation and electrochemical properties of PVdF-HFP/MMT-coated separators for lithium/sulfur battery », *Electrochemical Society meeting 219th*, Montréal, Canada, 3 mai 2011

2 Optimisation d'électrodes positives pour accumulateurs Li/S

Une partie des recherches sur la thématique Li/S est consacrée à l'étude de la composition de l'électrode positive de soufre. Certaines équipes s'orientent vers l'optimisation de la formulation, d'autres vers la création de composites carbone/soufre ou conducteur/soufre. Nous avons cherché à comprendre l'impact de la composition et de la préparation de l'électrode positive sur les performances des accumulateurs Li/S. Ainsi, l'influence de la morphologie des particules de soufre, et de leur enrobage avec du carbone, a été étudiée. En parallèle, un travail sur la formulation de l'électrode composite a été réalisé. Enfin, la formulation d'électrodes épaisses a également fait l'objet d'une étude, dans l'optique de réaliser des prototypes Li/S de plus haute capacité. Les résultats relatifs à ces études sont présentés dans ce chapitre. Mais tout d'abord, la méthode de préparation d'une électrode composite de soufre est présentée, ainsi que les différentes techniques de préparation des matériaux.

2.1 Electrodes positives de soufre dites « fines »

2.1.1 Partie expérimentale - Préparation des électrodes positives fines et de leurs tests électrochimiques

Les électrodes composites d'accumulateurs au lithium sont communément préparées par enduction. Au sein du Laboratoire des Matériaux pour Batteries (LMB) du CEA de Grenoble, les électrodes sont préparées plus exactement par la technique de « doctor blade coating ». Le protocole de mise en forme est présenté ci-dessous,

impliquant le prétraitement de la matière active, la préparation même de l'électrode composite, son séchage, et le protocole de test électrochimique.

2.1.1.1 Prétraitements de la matière active

Le soufre est un très mauvais conducteur électronique, et doit être intimement mélangé avec un additif conducteur électronique, typiquement du noir de carbone. Différents prétraitements ont donc été réalisés sur la matière active, dans le cadre de ces travaux, pour tenter de pallier cette isolation électronique.

Sauf mention contraire, les composants suivants ont été utilisés dans la préparation des électrodes positives:

- Matière active = poudre de soufre élémentaire, de grade « refined », Aldrich, purifiée par raffinage, présentant une taille de particules de -100 mesh*.
- Additif conducteur électronique = noir de carbone, de grade Super P®, TIMCAL, présentant une structure amorphe, une taille de particules centrée autour de 40 nm, et une surface spécifique de 60 m².g⁻¹ environ.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des composants de départ sont présentées sur la Figure 2-1.

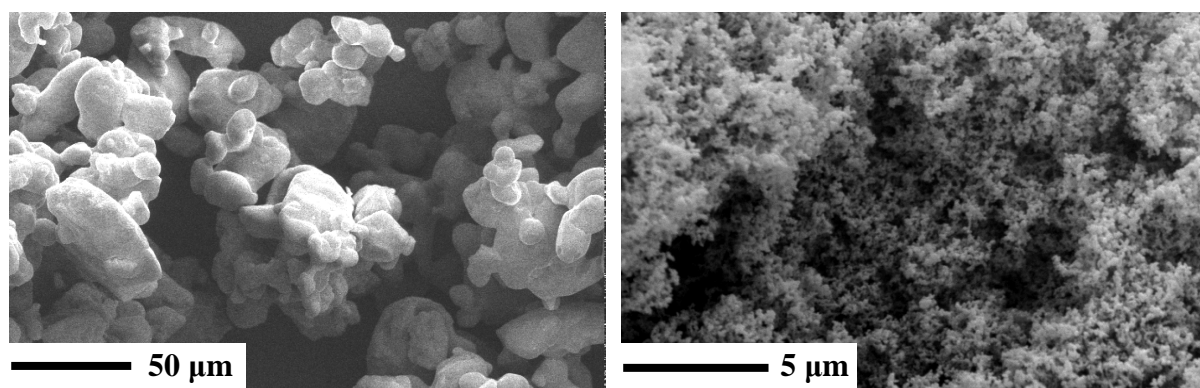


Figure 2-1. Images MEB (Philips, XL30) des matières premières. A gauche, soufre élémentaire (« refined », -100 mesh, Aldrich). A droite, noir de carbone (Super P®, Timcal).

Tout d'abord, sans pour autant pouvoir parler de réel prétraitement de la matière active, l'impact de la source de soufre élémentaire a été étudié. Les sources de soufre employées sont décrites ci-dessous:

* La taille des particules en mesh peut être traduite en micromètre. Ainsi, un nombre de mesh correspond à la taille d'un tamis au travers duquel 90 % des particules passent. Ici, -100 mesh correspond à une taille de maillage de 149 µm × 149 µm.

Tableau 2-1. Caractéristiques des différentes sources de soufre utilisées dans cette étude.

Nom	Grade	Purification	Taille de particules [†]
Refined	Aldrich, -100mesh, « refined »	Raffinage	90% des particules < 150 µm
Sublimed	Aldrich, -100mesh, « sublimed »	Sublimation	90% des particules < 150 µm
Precipitated	Alfa Aesar, 99,5%, « precipitated »	Précipitation	90% des particules < 250 µm (60 mesh)

Dans un second temps, différents prétraitements, proposés ci-dessous, ont permis de moduler la taille et la morphologie des particules de soufre « refined » :

- Le tamisage: le soufre « refined » a été soumis à une étape de tamisage, qui a permis de réduire la taille des particules, et de resserrer leur distribution. Une illustration de l'appareil de tamisage des matériaux, tel qu'utilisé au laboratoire, est présentée sur la Figure 2-2-a. Celui-ci nous a ainsi permis d'obtenir des particules de soufre de -325 mesh (soit 90% < 44 µm).

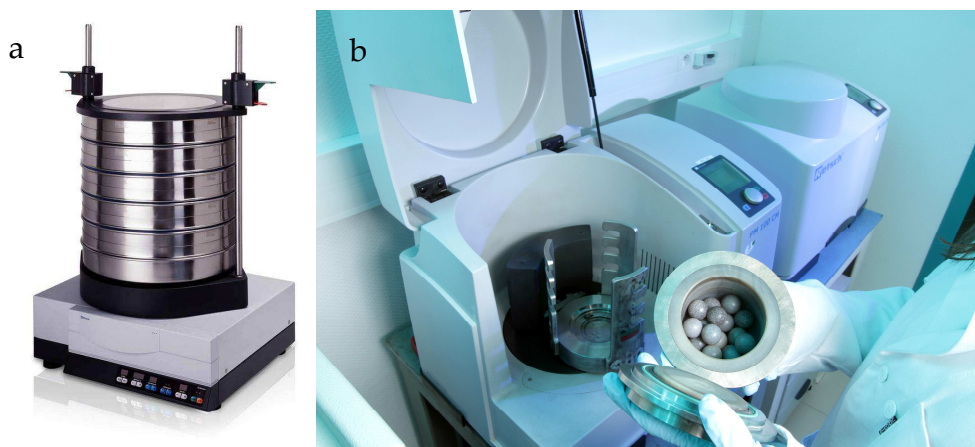


Figure 2-2. A gauche (a), illustration d'une tamiseuse (Retsch). A droite (b), illustration d'un broyeur à billes de type centrifuge (Retsch).

- Le broyage à sec: le soufre « refined » a également été traité par broyage à sec. Pour ce traitement, la poudre de soufre (50 g) a été introduite dans un bol de broyage (agate, 250 mL), ainsi que 6 billes (agate, Ø20 mm). Le bol a été rempli à moitié de poudre de soufre, puis le mélange a été broyé pendant 10h à 500 tours/min sur un équipement Retsch (broyage de type centrifuge). Le bol a été ouvert au bout de 5h pour décolmater la poudre, celle-ci ayant tendance à s'agréger. Une illustration de l'équipement Retsch utilisé est présentée sur la Figure 2-2-b.

[†] Données fournisseur

- Le broyage humide: le soufre « refined » a également subi un broyage humide dans l'hexane, qui a permis de réduire la taille des particules, en évitant leur aggrégation. Le protocole est sensiblement le même que celui décrit pour le broyage à sec, à la différence que la poudre de soufre a été mise en suspension dans un solvant organique inerte (n-hexane, Aldrich, anhydre, 95%, 150 mL introduits pour 50 g de soufre). La dispersion a ensuite été broyée pendant 10h à 500 tours/min sur un équipement Retsch. Puis, avant ouverture, le bol a été refroidi pour éviter toute projection de liquide sous pression.
- Un traitement thermique: le soufre élémentaire a également été traité thermiquement, afin de modifier la morphologie de ses particules. Pour ce faire, le soufre a été porté à 150°C (fusion). Puis, il a rapidement été refroidi à température ambiante, par coulée sur un feuillard d'aluminium. Une morphologie bien particulière a été obtenue à la suite de ce traitement.
- Le broyage avec du carbone: dernière méthode de prétraitement de la matière active, le soufre a également été broyé à sec avec du noir de carbone. Pour ce faire, le bol de broyage a été rempli d'un mélange soufre/carbone (carbone Super P®, S/C à 90/10 % en masse, soit 22,5 g de S et 2,5 g de C). Le mélange a ensuite été broyé pendant 5h à 500 tours/min sur un équipement Retsch (agate, 250 mL, 6 billes Ø20 mm).

La méthode de préparation des électrodes est présentée dans la section suivante.

2.1.1.2 Réalisation des électrodes

Les électrodes positives ont été préparées à partir d'un mélange de matière active (soufre élémentaire, brut ou prétraité), d'additif conducteur électronique (carbone Super P®), et d'un liant polymère en solution dans un bon solvant. Dans le cadre de cette étude, et pour plus de simplicité, un seul type de liant a été considéré, le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) en solution dans la n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

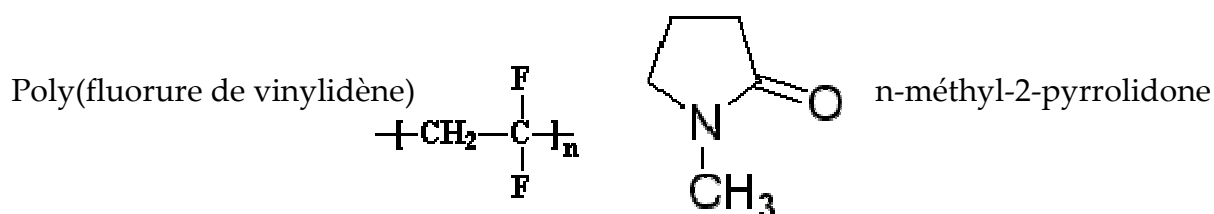


Figure 2-3. Formule chimique du PVdF, utilisé comme liant dans la formulation d'électrode positive, et de la NMP.

Le PVdF est largement utilisé dans les formulations d'électrodes pour accumulateurs Li-ion, en raison de sa stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis des électrolytes organiques. Il gonfle très peu lorsqu'il est imprégné de solvants, et confère donc à l'électrode une bonne tenue mécanique en cyclage.

Concernant la préparation même de l'électrode, le soufre (brut ou prétraité) et l'additif conducteur électronique ont été précisément pesés et intimement mélangés par broyage à la main dans un mortier en agate, avec quelques gouttes de n-hexane (Aldrich, anhydre, 95%). Après évaporation totale du solvant, la poudre, intimement broyée, a été récupérée puis mélangée avec le liant (10% en masse). Une quantité de NMP variable a été ajoutée au mélange, permettant d'atteindre une viscosité optimale de l'encre et une enduction facile. Cette quantité de NMP a été variée en fonction de la nature du soufre, de l'additif carboné, de leurs ratios respectifs et de leurs surfaces spécifiques. Le ratio en S/C/liant a été arbitrairement fixé à 80/10/10 en pourcentages massiques. Cependant, ce paramètre a également été étudié, afin de déterminer l'influence du pourcentage de carbone sur les performances électrochimiques.

Après homogénéisation, l'encre a été déposée par enduction, sur un feuillard d'aluminium de 20 μm . Une racle micrométrique a été utilisée pour réaliser le dépôt d'épaisseur contrôlée (vis micrométrique permettant des dépôts d'épaisseurs allant de 20 à 700 μm). Dans cette étude, les électrodes fines ont été enduites à 100 μm (électrodes de 20-30 μm une fois sèches). Des grammages de l'ordre de 2 mgs.cm^{-2} ont été obtenus pour une électrode de formulation standard (S/C/PVdF à 80/10/10, soit 3,3 mAh.cm^{-2} environ (grammage théorique)), valeurs dépendant du taux de carbone et du prétraitement de la matière active (variation de la quantité de NMP ajoutée).

Une fois enduites, les électrodes ont ensuite séchées dans une enceinte ventilée, à 55°C sous air pendant 24h, de manière à éliminer la NMP du composite. Un schéma de principe récapitule, ci-dessous, les différentes étapes de la préparation d'une électrode composite de soufre par enduction.

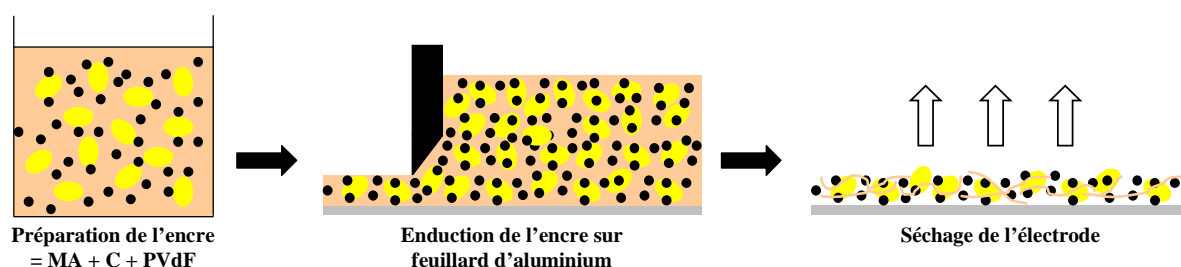


Figure 2-4. Principe de préparation d'une électrode positive par la technique de "doctor blade coating". Après mélange des composants et homogénéisation, l'encre obtenue est enduite sur un collecteur d'aluminium, puis séchée. MA = matière active, C = carbone.

Une fois sèches, les électrodes ont été ramenées à température ambiante, et découpées en pastilles de diamètre 14 mm (1,54 cm² de surface), à l'aide d'un emporte-pièce et d'un marteau. Les pastilles ont ensuite été pesées et parfois comprimées, afin de densifier la structure (moins de pores), et améliorer la percolation électronique de l'électrode. Nous verrons, par la suite, pourquoi cette étape de compression a été supprimée dans le cas particulier de la préparation des électrodes positives de soufre. Enfin, les électrodes ainsi préparées ont été séchées en four Büchi® sous vide, à 80°C pendant 48h. Nous verrons pourquoi cette étape a également été supprimée du protocole expérimental dans le cas particulier de l'utilisation de soufre élémentaire.

2.1.1.3 Tests électrochimiques des électrodes

Les pastilles d'électrode ont ensuite été testées électrochimiquement en piles boutons de type CR2032. Le mode d'assemblage est schématisé sur la Figure 2-5. Le montage a été réalisé en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon, pour éviter toutes réactions du lithium métal et de l'électrolyte avec l'azote et l'eau de l'air ambiant.

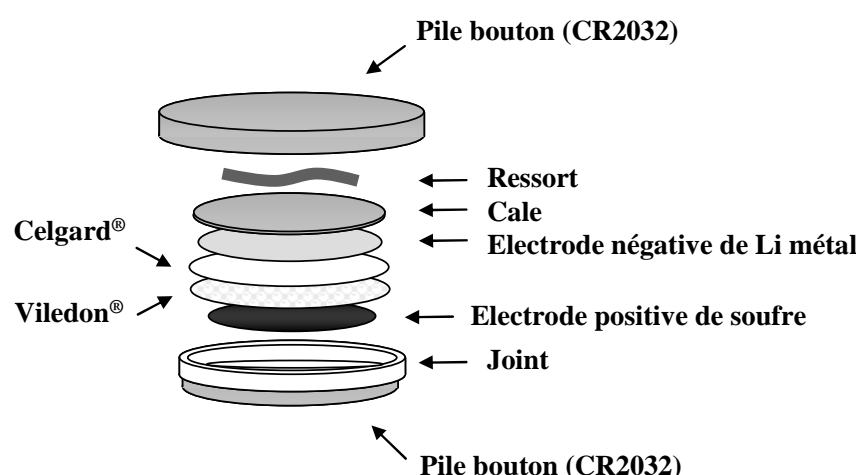


Figure 2-5. Représentation schématique d'un montage pile bouton 2-électrodes, utilisé au cours de ces travaux pour le test des matériaux, des formulations d'électrodes positives, et des électrolytes.

L'électrode de soufre a été déposée sur un capot d'acier Inox®. Elle a ensuite été recouverte d'une pastille de non-tissé de polyoléfin (Viledon®, Freudenberg), de diamètre 16,5 mm et de 120 µm d'épaisseur, assurant une réserve d'électrolyte. Le séparateur (Celgard® 2400), composé d'une simple couche poreuse de polypropylène, de 16,5 mm de diamètre et de 25 µm d'épaisseur, a été déposé sur la couche de Viledon®. L'électrolyte liquide organique a ensuite été injecté (150 µL environ). Dans ce chapitre, la composition de l'électrolyte n'était pas le paramètre d'étude. Celle-ci a donc été fixée, et composée de (bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium (LiTFSI, Aldrich, 99,95%), dissous à 1 mol.L⁻¹ dans un mélange de tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME, Aldrich, 99%) et de 1,3-dioxolane

(DIOX, anhydre, 99,8%, 75 ppm d'inhibiteur BHT, *i.e.* antioxydant hydroxytoluène butylé), en pourcentages volumiques 50/50. Une pastille de 16 mm de diamètre de lithium métal a ensuite été découpée à l'emporte-pièce en boîte à gants, et déposée sur l'empilement. Une cale en acier Inox® a été déposée sur la pastille de lithium, faisant office de collecteur de courant. Enfin, un ressort en acier et un joint d'étanchéité ont été ajoutés à l'assemblage, afin d'assurer le contact entre tous les composants de l'accumulateur et l'étanchéité du système. La pile bouton a été sertie, toujours sous atmosphère inerte pour éviter les fuites d'électrolyte et la mise en contact des matériaux avec l'air hors boîte à gants. Des accumulateurs Li/S de 5 mAh environ, permettant de tester les matériaux et formulations d'électrode développés, ont ainsi été obtenus.

Les piles boutons ont ensuite été testées électrochimiquement sur des bancs de cyclage Arbin. Pour tous les tests des électrodes positives fines, le cyclage galvanostatique a été réalisé à un régime de C/10, à 20°C, entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li.

Un protocole similaire a été employé pour la réalisation d'accumulateurs Li/S 3-électrodes, la différence venant de l'introduction d'une troisième électrode entre les couches de Viledon® et de Celgard®. Cette troisième électrode, constituée d'un morceau de lithium métal, a servi d'électrode de référence pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Le lithium a été accroché à un fil métallique, ce dernier étant enrobé de Kapton® afin d'assurer l'isolation électrique de cette électrode vis-à-vis des capots inférieur et supérieur. Les accumulateurs 3-électrodes ont ensuite été testés par SIE, sur un banc VMP (Biologic).

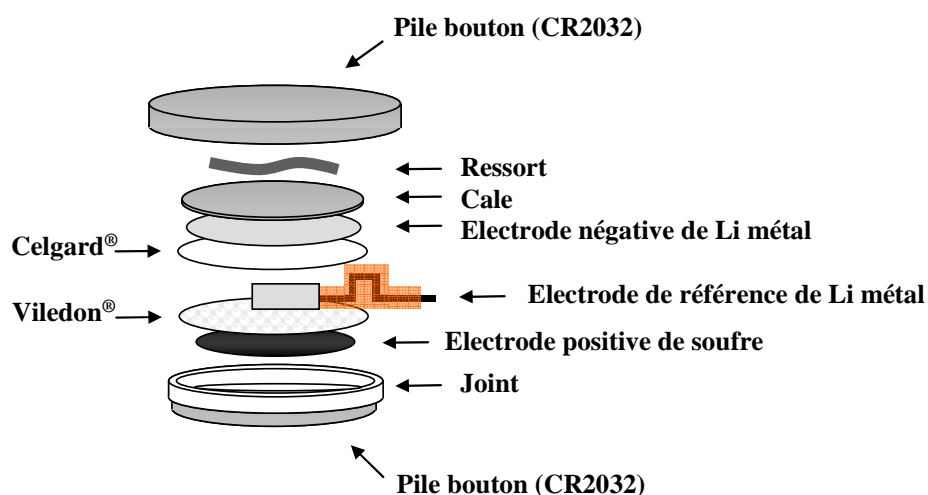


Figure 2-6. Schéma de principe d'une pile bouton 3-électrodes, servant pour les mesures de SIE.

Comme mentionné dans la section 2.1.1.2, le séchage des électrodes de soufre sous vide s'est avéré problématique, et le protocole classique du Li-ion n'a pu être employé dans notre cas. Nous expliquons, dans le paragraphe suivant, les problèmes rencontrés, et les solutions apportées.

2.1.2 Influence du séchage des électrodes

Les électrodes positive et négative d'accumulateurs Li-ion, préparées par enduction, sont généralement séchées sous vide entre 80 et 100°C en four Büchi®, afin d'éliminer toutes traces résiduelles de solvant ou d'eau pouvant rester adsorbées à la surface des matériaux. Cependant, il s'est avéré que cette méthode de séchage n'était pas compatible avec l'électrode de soufre, en raison de la sublimation du matériau. En effet, il a été mis en évidence, au cours de notre étude, un départ de soufre de l'électrode positive, lorsque celle-ci était séchée à 80°C sous vide (primaire).

Si l'on considère le diagramme pression/température du soufre élémentaire, tel que présenté sur la Figure 2-7,⁵⁵ le soufre ne devrait pas fondre avant 119°C, même sous vide primaire. Il ne devrait se sublimer qu'à très basse pression ($< 10^{-5}$ atm, soit sous vide secondaire), lorsque l'échantillon se trouve à température ambiante.

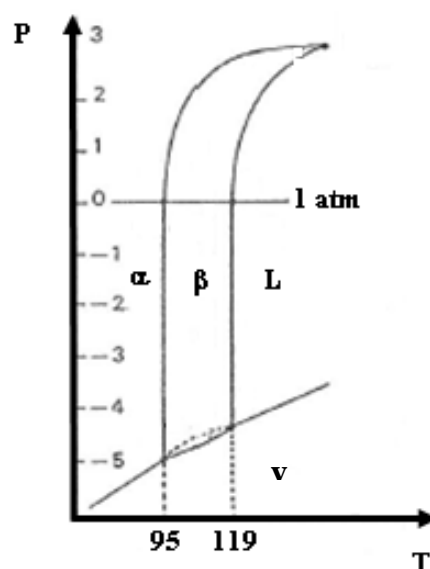


Figure 2-7. Diagramme P/T du soufre élémentaire.⁵⁵ La pression est donnée en échelle logarithmique. Les abréviations V et L sont données respectivement pour les phases vapeur et liquide. Les deux autres domaines correspondent à la formation des phases polymorphiques α et β .

Il s'avère toutefois que nos observations sont en accord avec la littérature, puisque la plupart des équipes travaillant sur le système Li/S ont choisi de réduire la température (à 50°C ou 60°C sous vide), ou le temps (à 12h par exemple, comme rapporté par Choi *et al*) de séchage de leurs électrodes.^{96,100,101}

Afin d'expliquer ce phénomène, des analyses de thermogravimétrie (ATG) ont été réalisées sur le matériau d'électrode positive. Un mélange S/C/liant, issu de la préparation d'une électrode composite, a été collecté, et introduit dans un creuset en alumine. L'échantillon a ensuite été porté à différentes températures, sous argon ou sous vide (primaire), et la perte de masse de ce dernier a été mesurée en fonction du temps. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 2-8.

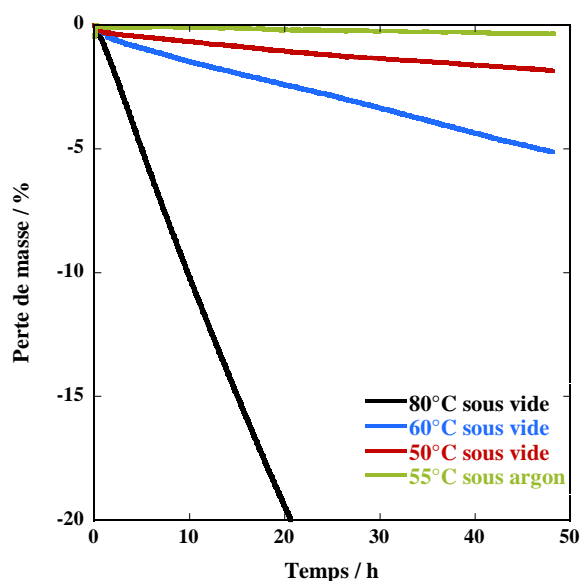


Figure 2-8. Perte de masse, en fonction du temps, d'une poudre de matériau composite d'électrode de soufre, soumise à différentes conditions de séchage. Les analyses d'ATG ont été réalisées sur un système ATG-ATD (Setaram, Setsys).

Le séchage à 80°C sous vide primaire induit une importante perte de masse, de près de 20% en une vingtaine d'heures. De même, le séchage à 60°C sous vide entraîne une perte de masse non négligeable, de 5% environ au bout de 48h. Le séchage à 50°C sous vide semblait être une alternative possible, puisqu'aucun cristaux de soufre n'était visuellement détecté à la sortie de la chambre de chauffage (tandis que visibles lors du séchage à 60°C sous vide). Cependant, les résultats d'ATG indiquent tout de même une perte de masse de l'ordre de 2%, ce qui n'est pas complètement satisfaisant. Enfin, le séchage à 55°C sous argon présente une perte de masse plus faible, de seulement 0,3% après 48h de traitement.

Ainsi, il apparaît que la perte de masse de l'électrode de soufre, et la recristallisation anormale de la matière active à la sortie du four Büchi®, soient plutôt liées à la mise sous vide du matériau. Le soufre élémentaire présenterait donc une tendance forte à se sublimer, difficile à limiter malgré une diminution importante de la température de chauffage. Il a donc été proposé, pour la suite des expériences, de ne plus sécher sous vide les pastilles d'électrodes, et de se contenter d'un séchage de 24h sous air à 55°C (température permettant l'évaporation de la quasi-totalité de la NMP présente dans l'électrode).

Le carbone et le soufre étant faiblement hydrophiles, nous avons supposé que la quantité d'eau adsorbée sur les matériaux était faible. Pour vérification, la teneur en eau de l'électrolyte, avant et après contact prolongé avec l'électrode de soufre, a été mesurée par titration Karl Fischer. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2. Teneur en eau de différentes solutions, analysées par titration Karl Fischer (GRScientific, Aquamax KF), afin de déterminer l'impact du séchage de l'électrode positive sur la pollution de l'électrolyte. Quatre électrodes positives de soufre (100 μ m, 80/10/10, 3 mg de soufre par électrode, soit 12 mg de soufre au total) ont été immergées dans 5 mL d'électrolyte pendant une semaine.

Analyte	Teneur en eau / ppm
TEGDME sur tamis	8
DIOX anhydre	50
LiTFSI 1 mol.L ⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50	250
LiTFSI 1 mol.L ⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50 après contact prolongé avec une électrode de soufre non séchée	245
LiTFSI 1 mol.L ⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50 après contact prolongé avec une électrode de soufre séchée à 50° pendant 48h sous vide primaire	250

Nous avons analysé séparément les différents solvants d'électrolyte, ce qui nous a permis de noter qu'une grande quantité d'eau venait du sel de lithium LiTFSI (non séché avant utilisation). Ainsi, la teneur en eau de l'électrolyte, avant contact avec l'électrode positive de soufre, est déjà relativement importante, et ne semble en conséquence pas influencée par un contact prolongé avec l'électrode de soufre non séchée. La variation de quelques ppm d'un échantillon à l'autre peut être attribuée à la précision de la mesure. Ainsi, la pollution induite par l'électrode est négligeable par rapport à la quantité d'eau initialement présente dans l'électrolyte.

La cyclabilité des électrodes séchées (50°C pendant 48h sous vide) ou non a été testée, et les résultats sont présentés sur la Figure 2-9.

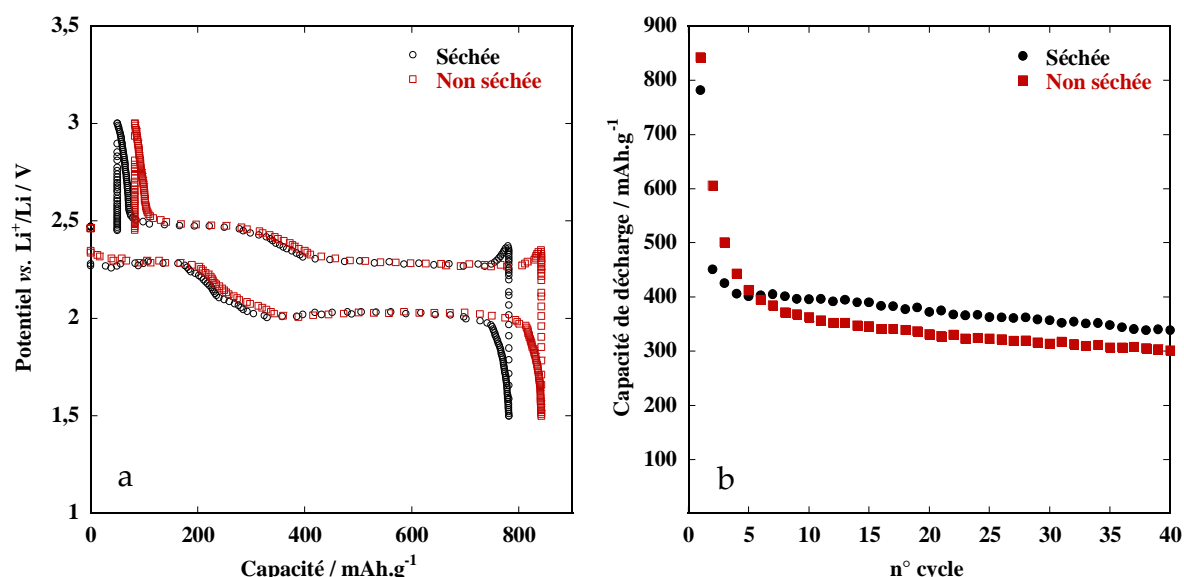


Figure 2-9. Performances électrochimiques (première décharge à gauche (a), tenue en cyclage à droite (b)) d'accumulateurs Li/S, après séchage ou non de l'électrode positive de soufre (80/10/10, 100 μ m, C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

L'étape de séchage ne semble pas influencer de manière significative les performances électrochimiques des électrodes. La capacité de décharge, la polarisation de la cellule (a), de même que la tenue en cyclage (b), semblent identiques pour les deux électrodes. L'écart de capacité détecté n'est pas significatif, et peut sans doute être attribué à l'erreur expérimentale, comme discuté ci-dessous.

En parallèle, ces résultats semblent indiquer que la perte de masse détectée lors du séchage à 50°C sous vide (2%) est vraisemblablement négligeable, puisque les performances électrochimiques restent comparables à celles restituées sans séchage. Pour explication, cette perte de masse (2%) peut être confrontée à l'erreur expérimentale faite sur l'estimation de la capacité pratique des électrodes de soufre. En effet, ces capacités sont calculées à partir de la pesée des pastilles d'électrodes sur microbalance (très précise, à +/- 0,001 mg), mais également à partir d'une estimation de la masse d'aluminium constituant le collecteur de courant (peu précise, estimée à +/- 0,05 mg), ce qui implique une incertitude d'environ 0,12 mAh sur la capacité de l'électrode.[‡] En comparaison, une perte de soufre de 2% entraîne une incertitude de seulement 0,1 mAh,[§] erreur qui peut être, par conséquent, masquée par l'incertitude liée à la pesée des électrodes. Ainsi, dans la suite du document, les barres d'erreur font plutôt références à l'incertitude d'estimation de la capacité pratique des électrodes, plutôt qu'à la perte de soufre au cours du séchage. Cette erreur est estimée à 0,12 mAh pour une électrode de capacité moyenne de 5 mAh, soit de 2,5% ou d'environ 40 mAh.g⁻¹.

En conclusion, le séchage ne semble pas influencer les performances électrochimiques du système. Par conséquent, cette étape de séchage sous vide a été supprimée, et remplacée par un séchage sous air à 55°C pendant 24h.

La suite de la section est consacrée à l'impact des matériaux d'électrode positive sur les performances électrochimiques.

$$‡ \frac{\Delta \text{capa}}{\text{capa}} = 1,675 \times \left[\frac{\Delta m(\text{pastille}) + \Delta m(\text{alu})}{m(\text{pastille}) - m(\text{alu})} + \frac{\Delta \% S}{\% S} \right]$$

Avec: $\Delta m(\text{pastille}) = 0,001 \text{ mg}$, $\Delta m(\text{alu}) = 0,05 \text{ mg}$ et $\Delta \% S = 0,5\%$

§ Perte de masse de 2%, soit erreur sur la capacité de stockage de 30 mAh.g⁻¹

Avec: E+ = Ø14 mm, 80/10/10, 100 µm, m_{soufre} = 3 mg

2.1.3 Caractérisations structurales et performances électrochimiques des matériaux d'électrodes

2.1.3.1 Influence de la source de soufre

Plusieurs sources commerciales de soufre s'offraient à nous au début de notre étude. Ainsi, nous avons tout d'abord cherché à déterminer quelle serait la meilleure, en termes de facilité de mise en forme et de cyclabilité. Les sources de soufre « refined » et « sublimed » ont été fournies par Aldrich, tandis que le soufre « precipitated » a été fourni par Alfa Aesar. Les images MEB des matériaux considérés sont présentées sur la Figure 2-10.

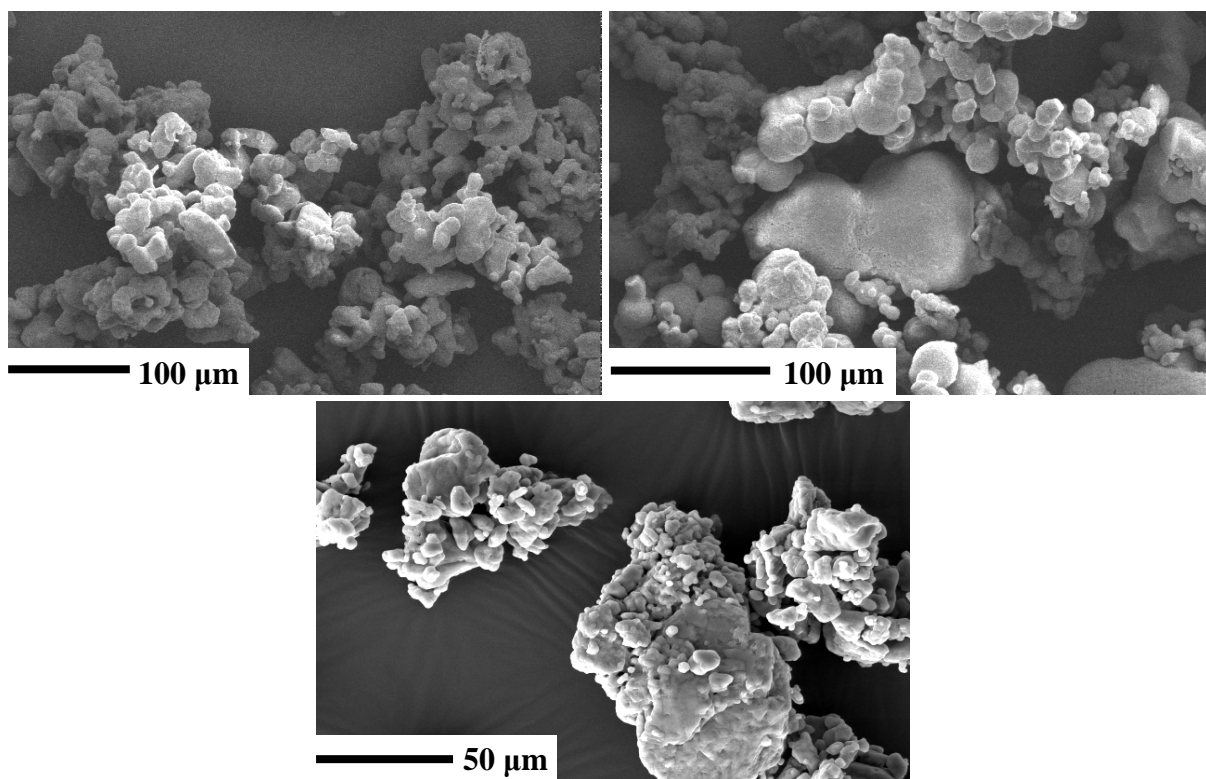


Figure 2-10. Images MEB (Philips, XL30) des différentes sources de soufre utilisées dans cette étude. En haut à gauche, soufre « refined » fourni par Aldrich. En haut à droite, soufre « sublimed » fourni par Aldrich. En bas, soufre « precipitated » fourni par Alfa Aesar.

Les trois matériaux sont des poudres constituées de particules de taille micronique et de forme ovoïde. Cependant, il semble, à première vue, que les particules de soufre « refined » soient de taille plus homogène que pour les autres sources de soufre. En effet, les poudres de soufre « sublimed » et « precipitated » présentent des particules de très faible taille (5 µm), mais également très grosses (> 100 µm). Les résultats obtenus pour les différents matériaux sont présentés sur la Figure 2-11.

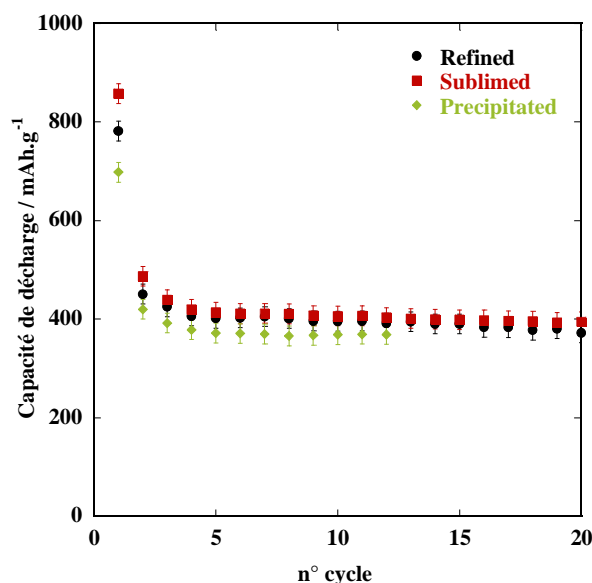
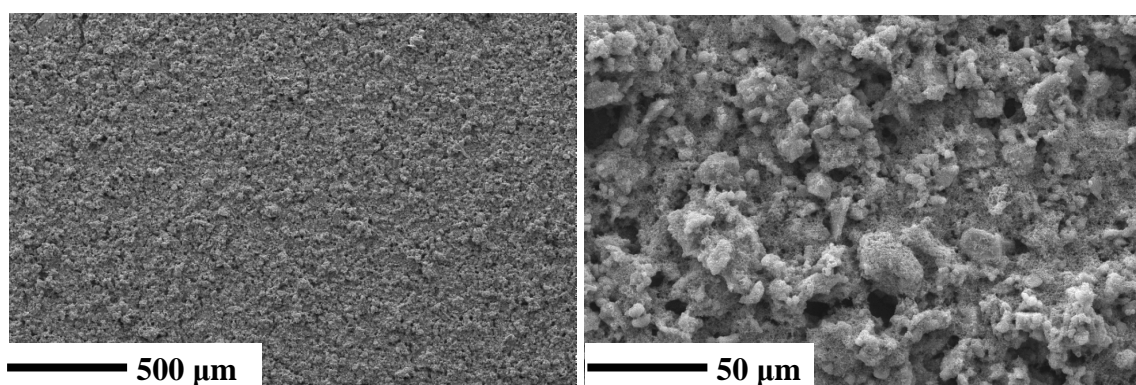


Figure 2-11. Performances électrochimiques (tenue en cyclage) des accumulateurs Li/S, en fonction de la source de soufre élémentaire (80/10/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Pour les trois échantillons, les performances électrochimiques semblent relativement comparables, au moins sur les 20 premiers cycles. La capacité de première décharge est d'environ 800 mAh.g⁻¹. Puis, les trois électrodes subissent une perte de capacité importante et rapide, et atteignent 400 mAh.g⁻¹ après 5 cycles seulement. Par conséquent, il apparaît que la source de soufre élémentaire n'influence pas (ou peu) sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S. De même, concernant la mise en forme de l'électrode positive, aucune différence n'est apparue entre ces trois matériaux. Finalement, seul le soufre « refined » a été conservé pour le reste de l'étude, en raison de sa distribution de taille de particule plus resserrée, et de sa facilité d'approvisionnement. Des images MEB de l'électrode composite de soufre, obtenue à partir de ce matériau actif, sont présentées sur la Figure 2-12.



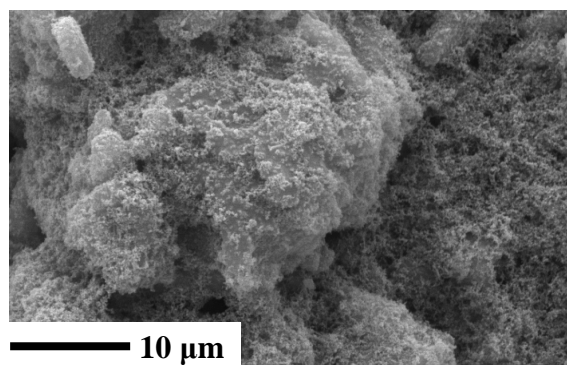


Figure 2-12. Images MEB (Philips, XL30) de l'électrode composite de soufre, préparée à partir de soufre « refined » et de Super P®, en formulation 80/10/10.

Nous constatons bien l'enrobage des particules de soufre (microniques), par le noir de carbone (nanométrique).

2.1.3.2 Influence du prétraitement du soufre

A partir du soufre « refined », différents prétraitements (paragraphe 2.1.1.1) ont été réalisés, et sont présentés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3. Récapitulatif des différents prétraitements réalisés sur la matière active, des noms d'échantillons correspondants, et des caractéristiques d'électrodes obtenues. %m = pourcentage massique.

Nom	Prétraitement	Ratio S/C/PVDF / %m	Capacité / mAh.cm ⁻²
Référence	Ø	80/10/10	3,3
-325 mesh	Tamisage	80/10/10	2,7
Broyé à sec	Broyage à sec	80/10/10	3,3
Broyé en voie humide	Broyage dans l'hexane	80/10/10	3
Traité thermiquement	Traitement thermique	80/10/10	2,5
Enrobé de carbone	Broyage avec du carbone	70/20/10	1,5

La cristallinité des matériaux après traitement a également été étudiée. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure 2-13.

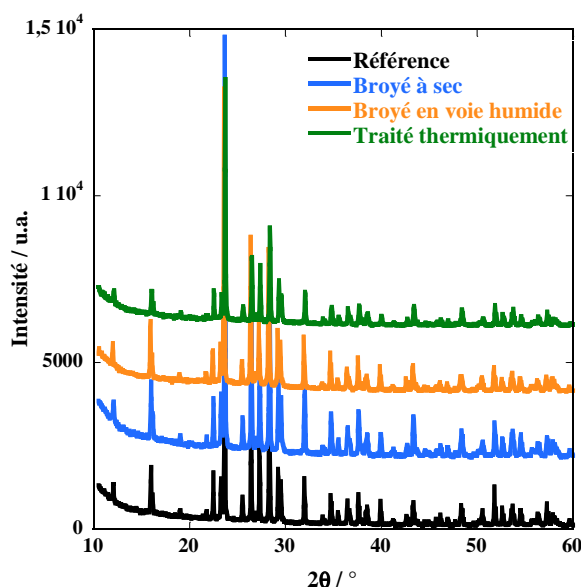


Figure 2-13. Diffractogramme (Bruker D8000, radiation Cu K α) de la matière active après différents prétraitements.

Que ce soit après broyage à sec ou en voie humide, ou après traitement thermique (trempe), la matière active reste sous forme de soufre élémentaire de forme cristalline α , cette dernière étant thermodynamiquement la plus stable à température ambiante.

Les matériaux ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), et les clichés sont présentés sur la Figure 2-14. A la différence des diffractogrammes, les images MEB sont très différentes d'un matériau à l'autre. Les résultats de granulométrie laser (Figure 2-15), ainsi que les surfaces spécifiques des matériaux, sont présentés dans le Tableau 2-4.

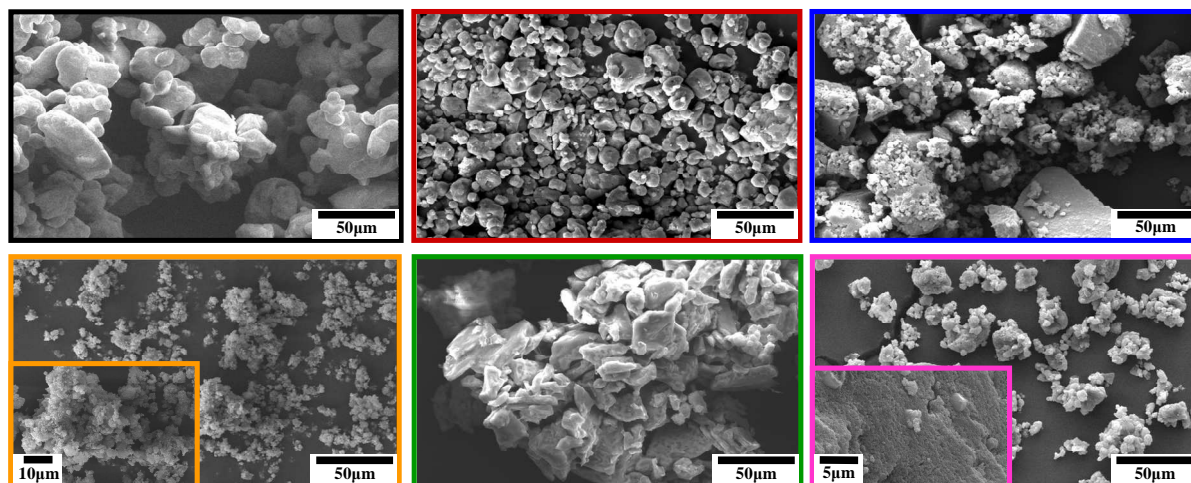


Figure 2-14. Images MEB (Philips, XL30) de la matière active après différents prétraitements. De gauche à droite et de haut en bas: soufre « refined » brut, soufre tamisé, soufre broyé en voie sèche, soufre broyé en voie humide, soufre traité thermiquement et soufre enrobé de carbone.

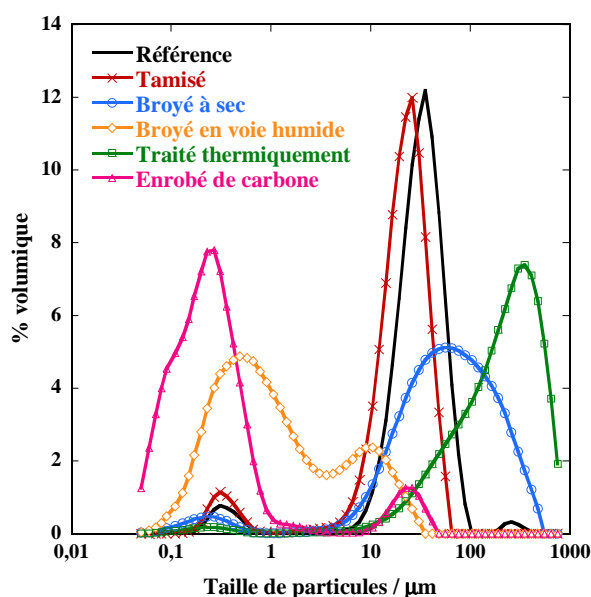


Figure 2-15. Granulométrie laser (Malvern Instruments, Mastersizer S, mesures en voie liquide dans de l'éthanol) des poudres de soufre après différents prétraitements.

Tableau 2-4. Taille moyenne des particules (Figure 2-15) et surface spécifique (Micromeritics, Tristar II 3020) des poudres de soufre après différents prétraitements.

Nom	Taille moyenne des particules / μm	BET / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Référence	34	<0,01
Tamisé	20	0,14
Broyé à sec	60	<0,01
Broyé en voie humide	0,92	3
Traité thermiquement	200	0,1
Enrobé de carbone	0,25	0,9

Les valeurs de surface spécifique annoncées sont à considérer avec précaution, puisque l'appareil se trouve, pour ces faibles valeurs, en limite de sensibilité. Néanmoins, nous avons tout de même souhaité discuter ces données, et les confronter aux autres résultats de caractérisation des matériaux.

La poudre de soufre brut « refined » est constituée de particules de forme ovoïde, de taille micrométrique centrée autour de 34 μm , et relativement polydisperse en taille. Comme attendu, le soufre tamisé présente une dispersion en taille de particule plus resserrée, centrée autour de 10 μm , mais la forme des particules reste inchangée. Le soufre broyé à sec présente une taille de particules largement supérieure à celle du soufre brut, centrée autour de 60 μm . Des agrégats relativement denses semblent s'être formés, d'une centaine de microns environ. Le broyage à sec entraîne donc une agglomération des particules de soufre, ce dernier ayant tendance à coller et à s'agréger facilement. Au contraire, le broyage en voie humide dans l'hexane permet de diminuer significativement la taille des particules, qui passe en dessous du micromètre ($D_{50} < 1 \mu\text{m}$). La surface spécifique de ce matériau est donc augmentée à

$3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, alors qu'elle est en dessous de la limite de détection de l'appareil BET pour le soufre brut. Le traitement thermique entraîne l'apparition d'une morphologie différente, et de deux populations de taille de particules. Ces particules primaires (unitaires) sont relativement petites, et ressemblent à des plaquettes, d'une dizaine de microns de large et de quelques microns d'épaisseur. Cependant, ces plaquettes sont agrégées en amas de plusieurs centaines de microns (particules secondaires), comme en témoigne les données de granulométrie laser ($D_{50} = 200 \text{ }\mu\text{m}$). Les particules secondaires présentent donc une certaine porosité, ce qui n'était pas le cas du soufre brut. En conséquence, la surface spécifique est augmentée, comme en témoigne les analyses de BET, et passe alors à $0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il est donc probable que ce type de prétraitement puisse permettre une meilleure dispersion du noir de carbone autour des particules de soufre. En effet, les nanoparticules de conducteur électronique peuvent venir se loger dans la matrice poreuse, augmentant ainsi la surface de contact soufre/carbone. Pour finir, le broyage à sec du soufre avec du noir de carbone permet l'enrobage de la matière active par les particules de conducteur électronique. L'agrégation du noir de carbone est bien visible sur les clichés MEB, mais se traduit également à l'œil nu par l'obtention d'une poudre noire parfaitement homogène en fin de broyage. Il est donc possible d'imaginer, dans ce cas, un effet protecteur de cet enrobage des particules de soufre par le carbone, notamment vis-à-vis de la dissolution de la matière active. En revanche, ce prétraitement n'a pas d'effet drastique sur la taille des particules de soufre, même si la présence de carbone empêche tout de même l'agrégation des particules de soufre, et ce malgré l'étape de broyage à sec. Concernant les données de granulométrie laser, ces dernières sont faussées par la présence de carbone Super P® non aggloméré (taille de particule centrée sur $0,3 \text{ }\mu\text{m}$).

Les matériaux ont ensuite été testés en piles boutons, et les performances électrochimiques correspondantes sont présentées sur la Figure 2-16. Le traitement du soufre en voie liquide est, d'une manière surprenante, néfaste pour les performances électrochimiques du système, et notamment pour la capacité de première décharge (Figure 2-16-a). En effet, la totalité du processus de décharge (premier mais également second plateau) est raccourcie au premier cycle, par rapport aux autres systèmes. Ainsi, une capacité de seulement 600 mAh.g^{-1} est obtenue pour ce matériau, tandis que tous les autres permettent de restituer environ 850 mAh.g^{-1} . Cette chute de capacité peut en partie être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique du matériau broyé en voie liquide. En effet, de taille submicronique, les particules de soufre ont une surface de contact plus importante vis-à-vis de l'électrolyte, et le phénomène de dissolution de la matière active (et d'autodécharge) est vraisemblablement exacerbé. Le soufre « nano » se dissout rapidement dans l'électrolyte, ceci dès l'assemblage de la pile bouton, et réagit chimiquement avec l'électrode négative, entraînant une perte de capacité réversible.

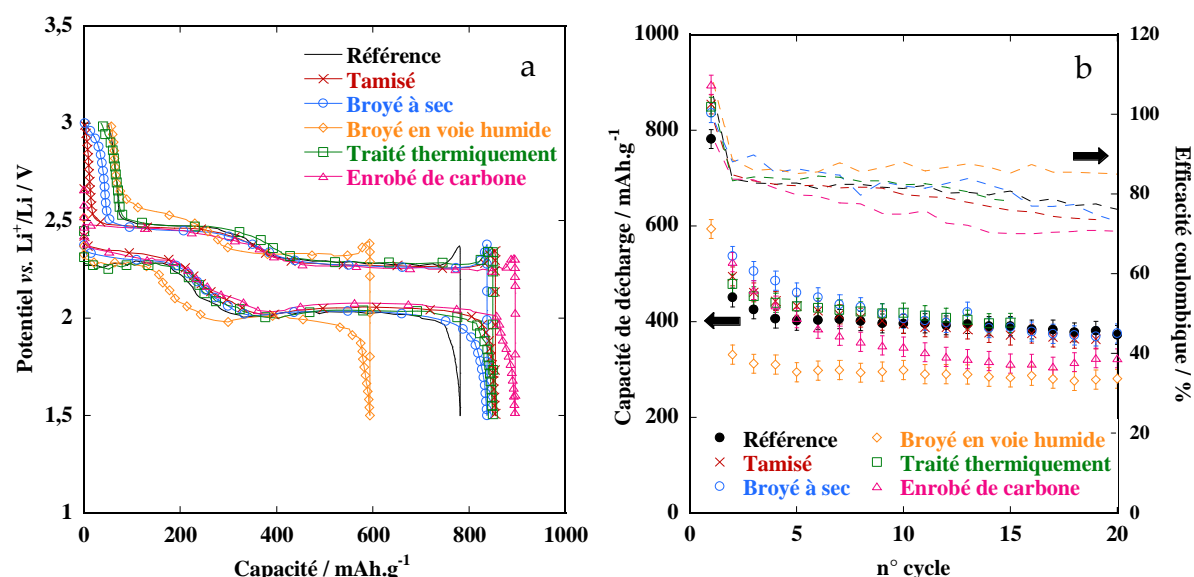


Figure 2-16. Performances électrochimiques (premier cycle de charge/décharge à gauche (a), tenue en cyclage et efficacité coulombique à droite (b)) des accumulateurs Li/S, en fonction du prétraitement de la matière active soufrée (100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

En ce qui concerne les autres types de prétraitement, les effets escomptés ne semblent pas être obtenus, puisque tous les matériaux restituent plus ou moins la même capacité. Ceci peut en partie être expliqué par le mécanisme de décharge particulier de l'accumulateur Li/S. A la différence des accumulateurs conventionnels, la matière active soufrée se dissout dans l'électrolyte au début du cyclage, ce qui rend rapidement inutile les efforts de prétraitement de cette matière active. Le soufre traité thermiquement ne semble présenter aucun intérêt, alors qu'il aurait dû permettre d'améliorer la conductivité électronique du composite carbone/soufre. Toujours en raison de la dissolution de la matière active, nous pensons que la conductivité électronique de l'électrode positive n'est pas un paramètre limitant du système Li/S (processus qui se retrouve rapidement biphasé liquide/solide). En outre, les piles boutons sont cyclées à des régimes relativement lents, *i.e.* C/10, et la polarisation induite par la résistance de l'électrode ne doit pas être déterminante pour les performances électrochimiques.

En conclusion, les limitations du système, et notamment de la capacité de décharge, semblent plutôt liées au phénomène de dissolution de la matière active, qui rend en quelques sortes inutiles, dès le début du cyclage, les travaux réalisés sur la morphologie ou l'enrobage de la matière active. Ainsi, il ne nous est pas forcément apparu judicieux de poursuivre ce travail de prétraitement du soufre. En revanche, nous avons par la suite essayé de comprendre les véritables limitations du système Li/S, pour en dégager les paramètres réellement influents. La suite du chapitre est donc consacrée à la compréhension de ce système plutôt qu'à son optimisation.

2.1.4 Principales limitations du système

Dans cette section, nous nous intéressons plus particulièrement au mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S, afin d'en déduire ses principales limitations. Les résultats précédents ayant indiqué l'importance du phénomène de dissolution de la matière active, nous avons voulu comprendre les problèmes inhérents à ce mécanisme particulier.

2.1.4.1 Ajout de polysulfures de lithium dans l'électrolyte

Il est établi, d'après la littérature, que la matière active soluble diffuse rapidement au travers de l'électrolyte, et réagit avec le lithium métal pour former le composé isolant Li_2S , qui précipite de manière irréversible sur l'électrode négative.⁶⁹ Nous avons donc cherché à limiter cette diffusion de la matière active, et tenté de passiver l'électrode négative, en augmentant la concentration en polysulfures de lithium de l'électrolyte.

Pour ce faire, une solution de polysulfures de lithium (solution à 1 mol.L^{-1} d'équivalent Li_2S_6) a été préparée par mélange de soufre élémentaire (Aldrich, « refined », -100 mesh) et de lithium métal (Chemetall, Battery grade, $135 \mu\text{m}$ d'épaisseur) dans le TEGDME (Aldrich, 99%). La dispersion, agitée vigoureusement pendant plusieurs jours, est progressivement devenue marron et visqueuse. Le soufre et le lithium ont lentement réagi pour donner un mélange de polysulfures de lithium de différentes longueurs de chaînes. Cette solution a ensuite été mélangée avec du TEGDME et du DIOX (Aldrich, anhydre, 99,7%, 75 ppm d'inhibiteur BHT), afin d'obtenir un rapport final de 50/50 en solvants, ainsi qu'une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en polysulfures de lithium. Du sel de lithium LiTFSI (Aldrich, 99,95%) a également été ajouté au mélange, en concentration 1 mol.L^{-1} .

Les performances électrochimiques de l'électrolyte soufré ont été testées (formulation $S_{\text{refined}}/\text{C}_{\text{SP}}/\text{PVdF}$ à 80/10/10, enduite à $100 \mu\text{m}$), et comparées à celles obtenues en électrolyte classique. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 2-17. Comme mentionné précédemment, l'ajout de polysulfures de lithium dissous dans l'électrolyte avait pour but de saturer l'interface lithium métal/électrolyte en espèces soufrées, et passiver autant que possible l'électrode négative, sans pour autant puiser dans la matière active provenant de l'électrode positive. En parallèle, nous espérions également limiter la dissolution et la diffusion de la matière active par effet de concentration et de viscosité. Enfin, cet additif devait permettre d'augmenter la capacité de décharge des accumulateurs, puisqu'augmentant la quantité de matière active dans le système.

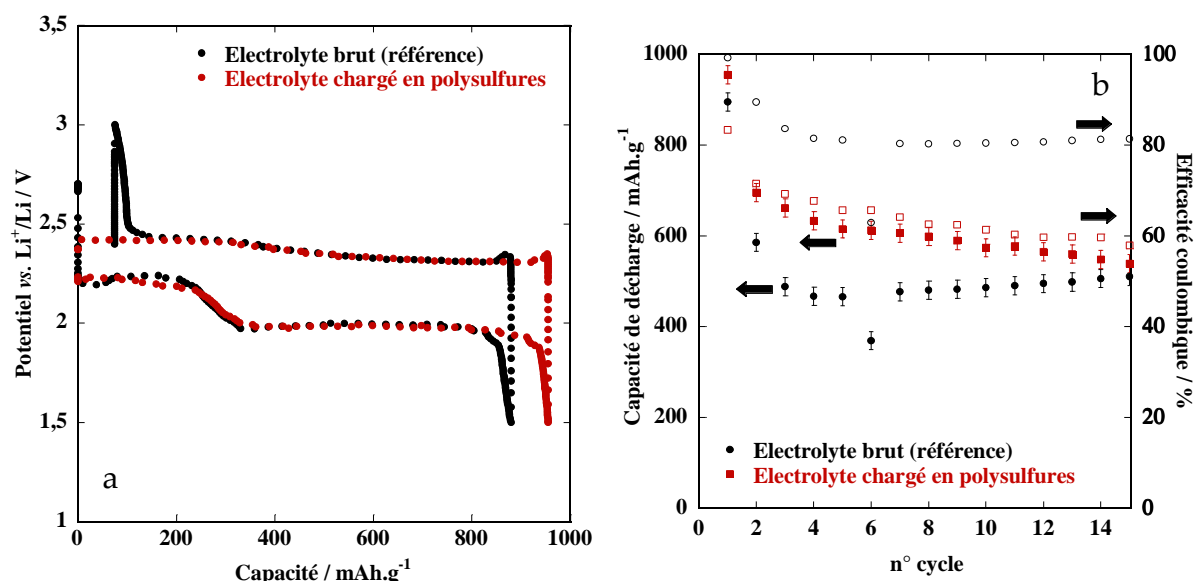


Figure 2-17. Performances électrochimiques (premier cycle de charge/décharge à gauche (a), tenue en cyclage et efficacité coulombique à droite (b)) d'accumulateurs Li/S, intégrant un électrolyte chargé ou non en polysulfures de lithium (80/10/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGDME/DIOX 50/50). **Les capacités de décharge sont données en mAh par gramme de soufre dans l'électrode positive**, et non par gramme de soufre contenu dans l'accumulateur. Environ 100 μL d'électrolyte soufré sont ajoutés, soit une augmentation de la capacité des piles boutons de 3,22 mAh (pour référence, capacité de l'électrode positive seule = 5 mAh, soit augmentation de 60% environ).

Cependant, au vue des performances électrochimiques présentées sur la figure ci-dessus, il est possible de tirer les conclusions suivantes:

- La passivation du lithium métal ne semble pas être améliorée par la présence de polysulfures de lithium dans l'électrolyte. Au contraire, l'efficacité coulombique est même diminuée, et passe de 80% dans le cas classique, à moins de 60% lorsque l'électrolyte est chargé en polysulfures. Cette dégradation témoigne de la réactivité importante de la matière active soufrée vis-à-vis de l'électrode de lithium, et de la mise en place du mécanisme de navette redox. Par conséquent, la SEI, formée sur l'électrode négative en présence de polysulfures de lithium préalablement dissous, ne permet pas de protéger efficacement l'électrode négative de lithium métal.
- L'ajout de polysulfures de lithium ne permet pas de limiter la diffusion des espèces d'une électrode à l'autre, et le mécanisme de navette redox se met en place (plateau caractéristique à 2,4 V). Ainsi, l'ajout réalisé et l'augmentation conséquente de la viscosité de l'électrolyte, ne suffisent pas à empêcher la mise en place de ce mécanisme.

Enfin, l'introduction d'une quantité de matière active plus importante dans l'accumulateur, *via* la dissolution de polysulfures dans l'électrolyte, ne permet pas d'améliorer, en pratique, la capacité de stockage massique restituée par l'électrode

positive. En effet, seuls 950 mAh.g^{-1} sont obtenus avec l'électrolyte chargé en polysulfures de lithium, alors que les capacités de décharge sont données en **mAh par gramme de soufre dans l'électrode positive** (et non par gramme de soufre contenu dans l'accumulateur, donc capacité attendue de 1400 mAh.g^{-1} si augmentation de 60% de la quantité de soufre). Cette observation prouve donc que les polysulfures de lithium, introduits au préalable dans l'électrolyte, ne sont pas (ou peu) actifs. Ainsi, il n'y a aucun intérêt à augmenter indéfiniment la quantité de soufre dans l'accumulateur (tout en conservant une surface d'électrode positive constante), puisque la capacité pratique reste quasi inchangée.

En conclusion, cette expérience, relativement simple, nous a permis d'émettre une hypothèse quant à l'une des principales limitations du système Li/S: la capacité des accumulateurs serait dictée par la surface spécifique d'électrode positive disponible pour la précipitation des espèces en fin de décharge.

Pour expliquer un peu plus en détails ce phénomène, il convient de revenir au mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S, explicité dans le paragraphe 1.2.1. La matière active solide, et initialement contenue dans l'électrode positive, se dissout au début de la décharge, et reste soluble pendant la majorité du processus redox. En revanche, il est bien connu que les produits de fin de décharge, c'est-à-dire les polysulfures à chaînes courtes (Li_2S_2 , Li_2S par exemple), sont peu ou non solubles dans les électrolytes organiques.^{59,69} Ces espèces précipitent donc en fin de décharge à la surface de l'électrode positive, là où elles sont électrochimiquement produites. Elles sont également isolantes électroniques, et entraînent donc, par leur précipitation, une passivation de l'électrode positive en fin de décharge, limitant progressivement la surface active.

Concernant la limitation de la capacité de décharge, beaucoup d'auteurs rapportent une perte de capacité liée au dépôt irréversible de Li_2S sur l'électrode négative de lithium métal.^{71,72} Cependant, nos expériences ne corroborent pas cette hypothèse, puisque l'introduction de polysulfures en surcroît dans l'électrolyte aurait dû permettre d'augmenter la capacité pratique des accumulateurs. Nous pensons, au contraire, que la capacité pratique des accumulateurs est limitée par la précipitation des produits de décharge isolants, et par la passivation de l'électrode positive. Progressivement isolée électroniquement, l'électrode devient inactive en certains endroits. Lorsque la totalité de la surface est recouverte de ce dépôt passivant, l'électrode devient alors bloquante, et ne peut plus être le siège de processus redox. Les surtensions de l'électrode sont alors trop importantes, et le potentiel de la cellule chute rapidement. La décharge s'arrête alors, incomplète, laissant une partie des polysulfures à l'état partiellement réduit en solution, et expliquant l'utilisation incomplète de la matière active.

Dans cette hypothèse, la capacité pratique est dictée par la quantité de produits isolants et insolubles pouvant être déposée à la surface de l'électrode en fin de décharge, elle-même fonction de la solubilité des espèces dans l'électrolyte organique. Cette quantité dépend donc, en ce qui concerne l'électrode positive, de la surface spécifique de cette dernière, et ainsi de la quantité et de la surface spécifique du noir de carbone, de la porosité et de la surface finale de l'électrode.

Cette hypothèse est en accord avec le fait qu'aucun prétraitement de la matière active ne permette d'améliorer efficacement les performances électrochimiques des accumulateurs. En effet, à taux et morphologie de carbone constants, mais également épaisseur, calandrage et composition de l'électrode constants, il est attendu d'obtenir une capacité de décharge quasiment identique pour tous les accumulateurs. Malgré les différents prétraitements réalisés, la surface spécifique de l'électrode, une fois le soufre dissous, doit être plus ou moins identique dans chacun des cas, et la capacité est inchangée.

Cette hypothèse est également en accord avec l'observation faite selon laquelle la capacité pratique de décharge n'est pas influencée par l'addition de polysulfures dans l'électrolyte. Limitée par la surface d'électrode disponible, la totalité de la matière active disponible dans l'électrode n'est déjà pas utilisée. Ainsi, l'introduction d'une quantité supplémentaire de soufre dans l'électrolyte n'est pas nécessaire, puisque la surface d'électrode disponible n'est pas à même d'accueillir un dépôt plus important d'espèces en fin de décharge.

Nous avons ensuite cherché à valider cette hypothèse, au travers de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique en cyclage. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

2.1.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Comme expliqué précédemment, nous avons rapidement suspecté une limitation de la capacité de décharge des accumulateurs Li/S par la passivation totale de l'électrode positive en fin de décharge, stoppant de manière précoce les processus électrochimiques. Nous avons donc cherché à démontrer le caractère bloquant de l'électrode positive en fin de décharge par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les mesures ont été réalisées en piles boutons 3-électrodes, dont la préparation est présentée dans la section 2.1.1.3. Une troisième électrode nous a permis de suivre l'évolution des propriétés de l'électrode positive en cyclage. Le cyclage a été mené sur une électrode de soufre de composition classique ($S_{\text{refined}}/C_{\text{SP}}/\text{PVdF}$ à 80/10/10,

enduite à 100 μm), dans un électrolyte composé de LiTFSI à 1 mol.L^{-1} et de TEGDME/DIOX à 50/50 en volume.

Une étude préliminaire nous a tout d'abord permis de mieux comprendre la réponse électrochimique de l'électrode de soufre par spectroscopie d'impédance (SIE). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous, sous forme de diagrammes de Nyquist. La réponse de l'électrode positive avant cyclage est présentée sur la Figure 2-18-a.

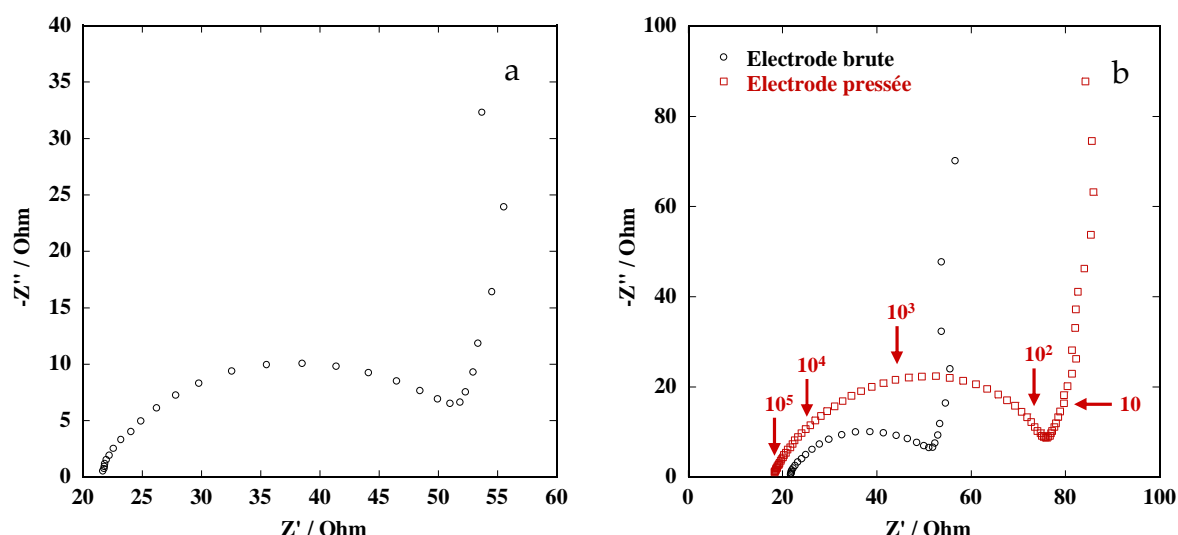


Figure 2-18. A gauche (a), diagramme de Nyquist d'une électrode positive de soufre, obtenu directement après montage et avant cyclage de l'accumulateur (80% de S dans l'électrode, LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGDME/DIOX 50/50). A droite (b), diagrammes de Nyquist de deux électrodes positives de soufre, calandree à 0,65 t.cm^{-2} ou non (après montage, 80% de S dans l'électrode, LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGDME/DIOX 50/50). Les mesures de SIE ont été réalisées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de 5 mV autour du potentiel en circuit ouvert. Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure.

Le diagramme de Nyquist (a) présente un demi-cercle aplati à haute fréquence, tandis qu'une droite quasi verticale est visible à basse fréquence. Cette allure est conforme aux résultats rapportés dans la littérature, notamment par Cheon *et al.* ou Jin *et al.*, pour l'électrode de soufre.^{88,115}

A l'état initial, l'électrode positive est composée de soufre, de carbone et de liant. L'électrolyte ne contient pas encore de polysulfures de lithium, et le circuit électrique équivalent du système peut être schématisé de la manière suivante:

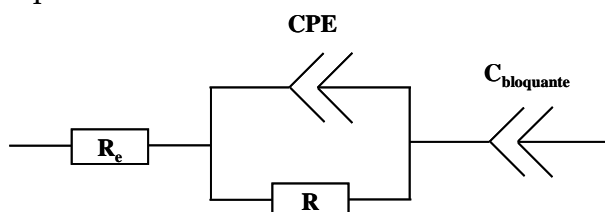


Figure 2-19. Circuit électrique équivalent d'une électrode de soufre, en présence d'électrolyte liquide, et étudiée par SIE.

Sous la sollicitation en potentiel, la réponse de l'électrolyte est une contribution ohmique (R_e), fonction de sa conductivité ionique et visible à très haute fréquence.¹⁶⁸ L'électrode de soufre est alors totalement oxydée et isolante. Par conséquent, le transfert de charge ne peut se produire à l'électrode, et cette dernière présente donc initialement un caractère bloquant, qui se traduit par l'obtention d'une droite quasi verticale à basse fréquence.

Concernant le demi-cercle aplati visible à haute fréquence, celui-ci est souvent attribué, dans les accumulateurs au lithium, à la réponse électrochimique d'une couche de passivation (SEI), comme observé par Aurbach *et al.* par exemple.¹⁴⁴ Il est généralement modélisé par un (ou plusieurs) élément(s) constitué(s) d'une résistance ohmique en parallèle d'une capacité, ou plus exactement d'un CPE** (pour *Constant Phase Element*). Cependant, une telle couche de passivation ne peut être présente en surface de l'électrode positive, puisque l'électrolyte organique est stable chimiquement et électrochimiquement vis-à-vis de l'électrode de soufre. Ce dernier ne se décompose vraisemblablement pas à la surface des particules de soufre, et ne peut donc pas induire la formation d'une SEI.

En revanche, il a déjà été rapporté de tels demi-cercles aplatis à haute fréquence pour des électrodes poreuses, telles que l'électrode de graphite par exemple. Le demi-cercle est alors attribué à des problèmes de contact entre les différents matériaux ou particules de l'électrode (composite poreux), ou bien à des effets de porosité (conductivité ionique de l'électrolyte liquide dans un milieu poreux).¹⁶⁸

Afin d'attribuer ce demi-cercle à l'un ou l'autre des phénomènes, l'électrode positive a été calandree à 0,65 t.cm⁻² à l'aide d'une presse hydraulique, afin de modifier sa porosité (passage de 60% à 33% de porosité environ). Or, la diminution de la porosité de l'électrode peut avoir deux effets:

- Améliorer les contacts électriques entre les différents composants de l'électrode composite. Dans ce cas, la résistance du demi-cercle devrait être diminuée après compression.
- Diminuer la taille des pores de l'électrode et la porosité ouverte de cette dernière. La résistance liée à la conductivité ionique de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode devrait être augmentée, par augmentation de la tortuosité (chemin à parcourir par l'électrolyte).

** Le CPE traduit, de manière empirique, l'écart à l'idéalité de l'électrode composite par rapport à une capacité plane (rugosité de la surface, porosité de l'électrode).

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés sur la Figure 2-18-b. Le demi-cercle aplati, obtenu pour l'électrode calandree, est nettement plus résistif que celui de référence, tandis que la valeur de pseudo-capacité au sommet du cercle reste inchangée par rapport à celle d'une électrode non pressée. Par conséquent, l'origine de ce demi-cercle semble plutôt liée à la porosité de l'électrode composite, et au transport des ions lithium dans cette structure.

Au cours de cette étude préliminaire, nous avons également noté l'apparition fréquente d'une boucle inductive, visible sur les diagrammes de Nyquist à moyenne fréquence. Une boucle inductive est parfois observée à très haute fréquence sur ce genre de diagrammes, avant même la réponse de l'électrolyte, et traduit l'effet inductif des différentes connectiques reliant l'appareil à l'accumulateur (support des piles boutons, fils connecteurs, ...). Cependant, cet effet inductif n'explique pas l'apparition de la boucle à moyenne fréquence. Une autre explication pourrait venir du caractère non stationnaire de la mesure d'impédance, qui signifie que le système évolue au cours de l'analyse. Les variations de potentiel appliquées à l'accumulateur sont normalement suffisamment faibles pour ne pas perturber le système lors de la mesure, mais nous avons voulu nous en assurer. Pour cela, nous avons réalisé deux mesures d'impédance successives, sur une même pile bouton, en ne changeant que le sens de balayage en fréquence. Ainsi, la mesure a tout d'abord été réalisée en balayant des hautes aux basses fréquences, puis à l'inverse. En cas d'état stationnaire, les deux spectres doivent être parfaitement superposables. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2-20.

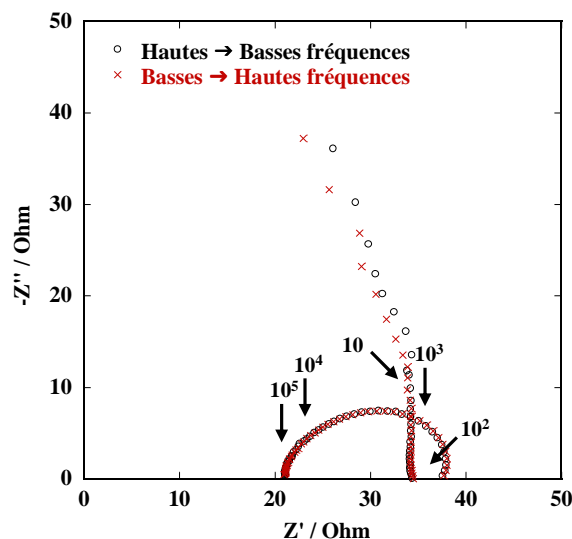


Figure 2-20. Diagrammes de Nyquist d'une électrode positive de soufre, obtenus directement après montage et avant cyclage de l'accumulateur (80% de S dans l'électrode, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50). Les mesures de SIE ont été réalisées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de 5 mV autour du potentiel en circuit ouvert. La première mesure a été réalisée de manière classique, en balayant des hautes aux basses fréquences. Puis, pour tester l'état stationnaire du système, une seconde mesure a été réalisée en inversant le balayage en fréquence. Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure.

Les deux spectres étant parfaitement identiques, ces résultats témoignent de l'état stationnaire du système dans nos conditions expérimentales.

Selon la littérature, *i.e.* Martinent *et al.*, Song *et al.* ou bien Boukamp,^{169,170,171} cette boucle inductive à moyenne fréquence peut être attribuée à la présence d'espèces adsorbées en surface de l'électrode positive, qui participent au transfert de charge. Considérant notre système, il n'y a pas, normalement, d'espèces adsorbées à la surface de cette dernière, puisque la réponse électrochimique de l'accumulateur a été mesurée avant le début de la décharge (donc avant dissolution de la matière active). Cependant, la mesure nécessite d'appliquer une faible différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur. De l'ordre de 5 mV, cette variation peut être responsable de la production, en faible quantité, de polysulfures de lithium. Ainsi, ces espèces peuvent, si elles restent adsorbées en surface de l'électrode, participer ensuite au transfert de charge, et entraîner l'apparition de cette boucle inductive.

Après cette étude préliminaire, nous nous sommes donc intéressés au comportement en cyclage de l'électrode de soufre (non calandré cette fois). La pile bouton a été déchargée, à partir de son potentiel en circuit ouvert, et jusqu'à 1,5V *vs.* Li⁺/Li, par GITT (pour « galvanostatic intermittent titration technique »). Cette méthode d'analyse électrochimique consiste à réaliser des périodes de charge (ou de décharge), en alternance avec des périodes de repos, et permet donc de laisser le temps au système de se stabiliser à chaque étape. En pratique, nous avons choisi d'appliquer un courant correspondant à un régime de C/10 (soit environ 0,5 mA) pendant 5 min, puis d'observer une période de relaxation de 15 min ($\Delta E < 0,1$ mV, et $\Delta \text{capa} = 0,04$ mAh soit $< 1\%$). Au cours de cette relaxation, l'accumulateur revient à son état d'équilibre (fonction de son état de décharge), et la mesure de SEI est ensuite réalisée.

Nous avons obtenu, grâce à des mesures rapprochées, une évolution quasi continue des spectres d'impédance au cours de la décharge et de la charge. Cependant, pour plus de clarté, nous avons choisi de ne représenter que quelques spectres caractéristiques de cette évolution. Les évolutions des diagrammes de Nyquist, en décharge puis en charge, sont présentées sur la Figure 2-21.

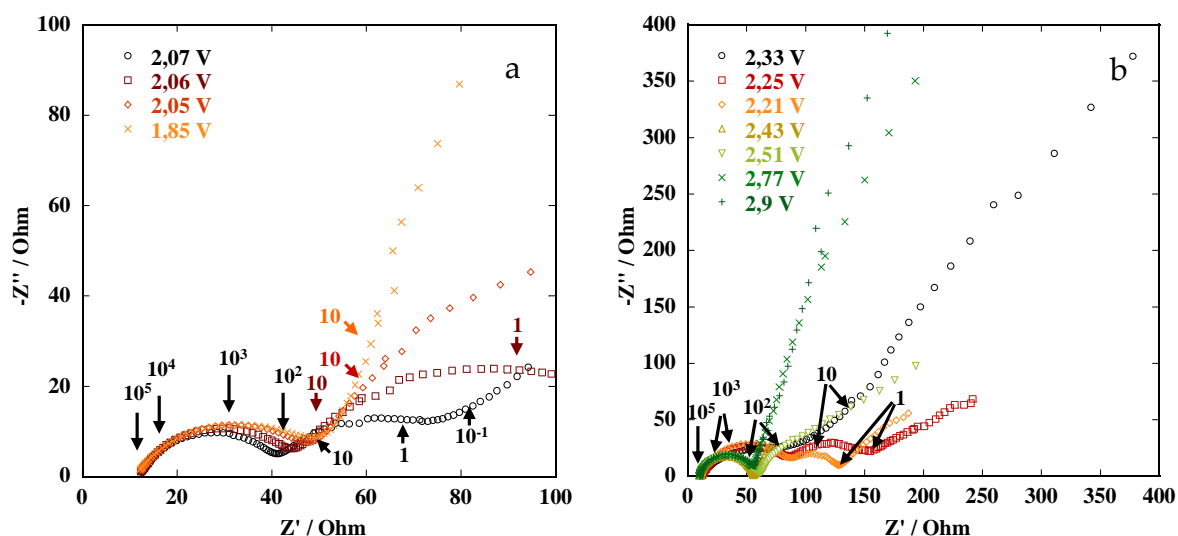


Figure 2-21. Diagramme de Nyquist d'une électrode positive de soufre en 1^{ère} décharge (a) et 1^{ère} charge (b) (80% de S dans l'électrode, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50). Les mesures de SIE ont été réalisées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de 5 mV autour du potentiel indiqué sur le graphique. Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure. Lors de la charge, les potentiels de mesure sont présentés dans l'ordre d'enregistrement. Ainsi, le potentiel de l'accumulateur Li/S commence par augmenter en charge, puis diminue, pour réaugmenter ensuite.

Concernant l'évolution des diagrammes en décharge, le demi-cercle aplati, initialement présent à haute fréquence, ne semble pas être profondément modifié. La résistance qui lui est associée est légèrement augmentée en fin de décharge, sans doute en raison du phénomène de dissolution/précipitation de la matière active, induisant une modification de la morphologie de l'électrode. Au contraire, la réponse à basse fréquence évolue de manière significative en fonction de l'état de charge du système. Initialement représentée par une droite quasi verticale, traduisant le caractère bloquant de l'électrode, elle se transforme en un demi-cercle dès le début de la décharge. En effet, à ce moment, le transfert de charge devient possible à l'électrode positive (production de polysulfures), et la résistance de transfert de charge diminue progressivement. Elle est minimale au milieu de la décharge (*i.e.* à 2,07 V *vs.* Li⁺/Li), lorsque toute la matière active se trouve en solution. Puis, elle augmente significativement entre 2,07 et 1,85 V *vs.* Li⁺/Li, c'est-à-dire au cours du second plateau de décharge. Cette réponse à basse fréquence redevient une droite quasi verticale en fin de décharge, *i.e.* à 1,85 V *vs.* Li⁺/Li. Cette évolution indique le caractère bloquant de l'électrode positive en fin de décharge, et l'impossibilité du transfert de charge.

Ce caractère bloquant indique et confirme l'idée de la passivation de l'électrode positive, par la précipitation des polysulfures de lithium à chaînes courtes, comme explicité dans la section 2.1.4.1. La surface, progressivement isolée, se comporte finalement comme une capacité en fin de décharge.

Nous pouvons maintenant considérer l'évolution des spectres d'impédance au cours de la charge, présentée sur la Figure 2-21-b. Sur cette dernière, les potentiels de mesure indiqués sont tout d'abord décroissants, puis croissants. En effet, en charge, le potentiel de l'accumulateur Li/S commence par augmenter rapidement, puis diminue pour augmenter de nouveau, comme indiqué sur le profil de cyclage de la Figure 2-22.

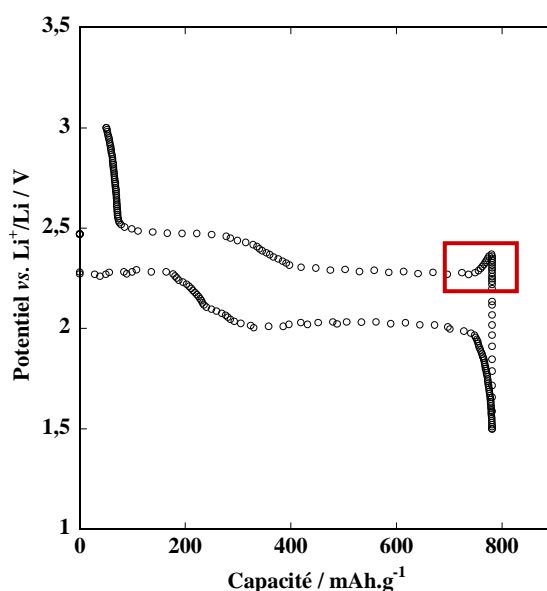


Figure 2-22. Courbe de charge/décharge classique d'un accumulateur Li/S, qui met en évidence l'apparition d'un saut de potentiel en début de charge (80/10/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Cette évolution nous indique que le système présente, en début de charge, des surtensions importantes, d'où une augmentation rapide du potentiel. Ces surtensions diminuent ensuite, ce qui explique la diminution du potentiel observée. L'observation de ces surtensions, qui se relâchent ensuite, permet de valider l'hypothèse d'une électrode positive bloquante en fin de décharge. Il est nécessaire d'apporter une énergie suffisante au système avant de pouvoir dissoudre la couche passivante formée en décharge. Puis, les surtensions diminuent lorsque l'électrode est à nouveau conductrice électronique.

L'évolution des spectres en charge est plus ou moins similaire à celle observée en décharge, à savoir que le demi-cercle à haute fréquence ne dépend quasiment pas de l'état de charge du système, tandis que celui à basse fréquence en dépend fortement. Ainsi, la résistance de ce dernier diminue de manière importante au début de la charge. Elle est minimale à mi-charge (2,42 V *vs.* Li⁺/Li). En fin de charge, le transfert de charge devient de nouveau difficile, et la résistance associée augmente. Celui-ci devient même impossible à 2,9 V *vs.* Li⁺/Li, et le diagramme présente alors une droite quasi verticale, associée au caractère isolant du soufre.

En conclusion, ces mesures d'impédance nous ont permis de confirmer l'hypothèse de la passivation de l'électrode positive en fin de décharge. Par la suite, nous avons cherché à étudier la morphologie de l'électrode positive en cyclage, par microscopie électronique à balayage.

2.1.4.3 Microscopie électronique à balayage

Nous avons observé l'évolution de la morphologie de l'électrode positive en cyclage, par microscopie électronique à balayage (MEB), afin d'évaluer l'impact des cycles de dissolution/précipitation de la matière active sur cette dernière. Dans un premier temps, nous avons souhaité observer la morphologie de l'électrode en fin de décharge, et visualiser éventuellement le dépôt passivant. Or, le sulfure de lithium est un produit hautement réactif à l'air (dégagement de sulfure d'hydrogène (H_2S)), et nous n'avons pas pu observer nos électrodes à l'état déchargé. En revanche, nous avons pu observer la morphologie de l'électrode positive après un cycle de décharge/charge (présence probable de soufre élémentaire, stable à l'air).

Pour ce faire, une électrode de formulation classique ($S_{\text{refined}}/\text{C}_{\text{SP}}/\text{PVdF}$ à 80/10/10, enduite à 100 μm) a été cyclée, dans un électrolyte composé de LiTFSI à 1 mol.L^{-1} et de TEGDME/DIOX à 50/50 en volume. Après un cycle, la pile bouton a été ouverte, l'électrode récupérée et lavée au TEGDME (2 mL), puis analysée. Les images MEB de l'électrode avant et après cyclage sont présentées sur la Figure 2-23.

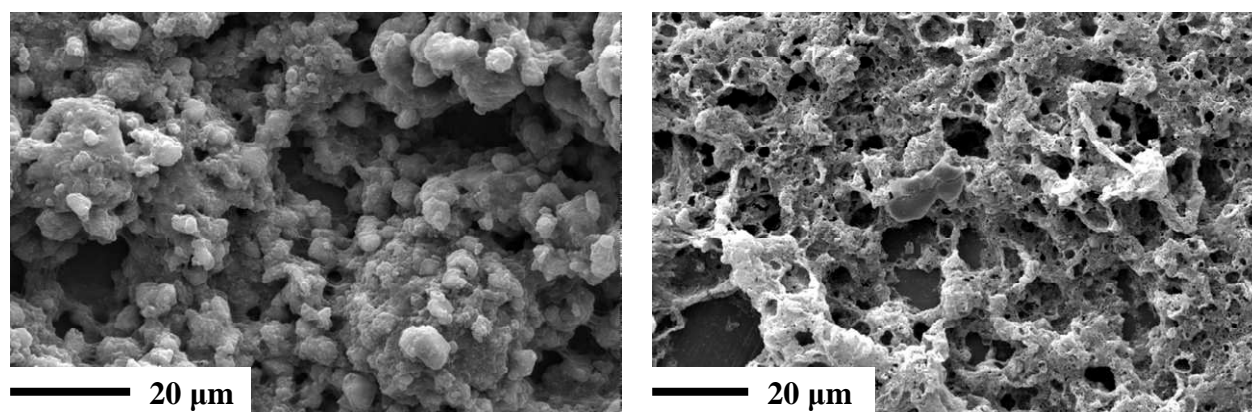


Figure 2-23. Images MEB (Philips, XL30) d'une électrode positive de soufre, avant (à gauche) et après (à droite) cyclage en électrolyte liquide.

La morphologie initiale de l'électrode de soufre est relativement poreuse et homogène. L'image MEB montre l'enrobage des particules de soufre par les nanoparticules de carbone, qui viennent assurer la formation d'un réseau percolant. En revanche, l'électrode positive après cyclage présente une toute autre morphologie, puisque celle-ci semble avoir perdu une grande partie de la matière initialement présente (carbone et soufre). En outre, nous ne visualisons pas la présence de

particules de soufre. De même, le diffractogramme de l'électrode cyclée, présenté sur la Figure 2-24, n'indique pas la présence de soufre élémentaire cristallisé.

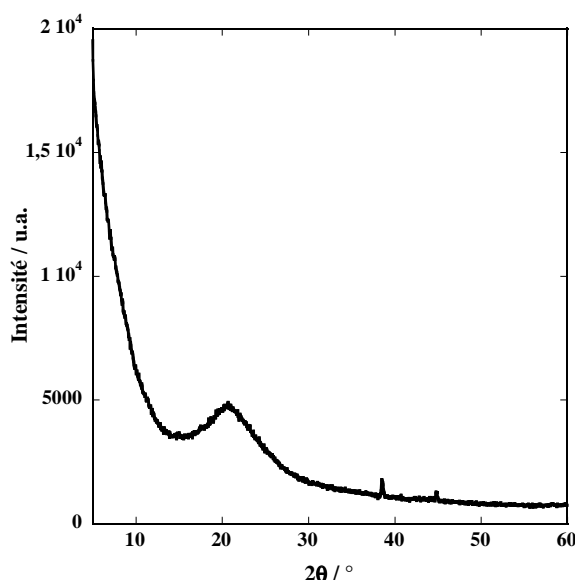


Figure 2-24. Diffractogramme (Bruker D8000, radiation Cu K α) d'une électrode positive de soufre (100 μ m, 80/10/10), après un cycle de décharge puis de charge (et après lavage au TEGDME, 2 mL).

Il est possible que des particules de soufre très divisées se soient formées sur l'électrode. Par conséquent, elles ne sont peut-être pas cristallines, et assurément trop fines pour être observées sur les clichés MEB au vue du grossissement choisi. Cependant, le soufre élémentaire est partiellement soluble dans les électrolytes organiques,⁶⁸ et il est possible que celui-ci reste en majeure partie dans l'électrolyte une fois produit. En outre, l'électrode a été lavée avec du TEGDME avant analyse, qui a pu solubiliser le soufre déposé en surface.

La destruction de la morphologie initiale de l'électrode de soufre est clairement visible sur ces clichés. L'électrode semble pulvérisée, présentant des trous d'une dizaine de microns en certains endroits, vraisemblablement liés à la dissolution du soufre. Cette évolution notable de la morphologie est logique par rapport au mécanisme de décharge de l'électrode de soufre en électrolyte liquide, puisque l'électrode subit des cycles de dissolution/précipitation.

Cette dégradation de la morphologie de l'électrode de soufre en cyclage permet d'expliquer la faible tenue en cyclage des accumulateurs Li/S en électrolyte liquide (cf. Figure 2-25, et comme communément rapportée dans la littérature).^{67,147,166}

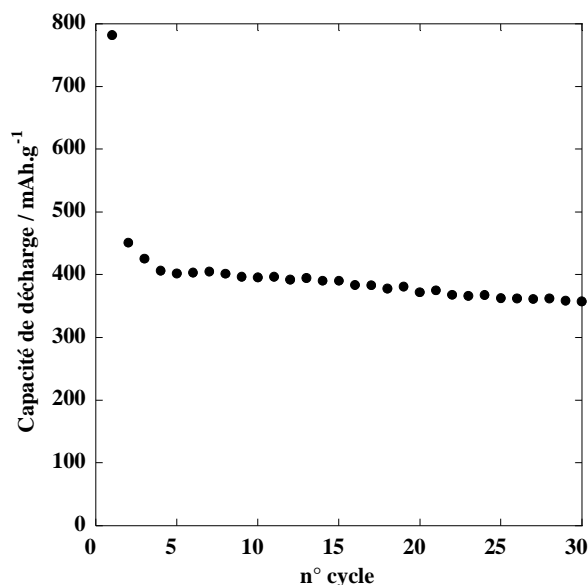


Figure 2-25. Tenue en cyclage d'un accumulateur Li/S en l'électrolyte liquide (80/10/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Cet accumulateur présente une tenue en cyclage classique, à savoir une capacité de première décharge relativement élevée (de l'ordre de 800 mAh.g⁻¹), qui chute rapidement dès le deuxième cycle. Ainsi, seuls 400 mAh.g⁻¹ sont restitués au cours des cycles suivants.

En associant l'évolution de la morphologie de l'électrode aux performances électrochimiques, il est facile d'expliquer cette chute de capacité rapide. En effet, si la première étape du cyclage consiste en la dissolution de la matière active, l'électrode composite n'est alors plus composée que de noir de carbone et de liant. La structure d'électrode, déjà initialement poreuse, perd rapidement une grande partie de sa matière (environ 80% en masse). En outre, les particules de soufre sont de taille micronique, et leur dissolution entraîne l'apparition de larges pores, laissant certainement des particules de noir de carbone isolées du collecteur. Et même si la formulation d'électrode est optimisée, *i.e.* suffisamment de liant dans cette dernière, il est fort probable que, dès cette première étape, il y ait perte de matière carbonée dans l'électrolyte par décohésion de l'électrode, induisant un effondrement rapide de la structure initiale de l'électrode, et une perte importante de surface spécifique. Cette perte de surface d'électrode explique, par conséquent, la perte de capacité progressive.

En outre, la densité du soufre ($d = 2,07 \text{ g.cm}^{-3}$) est plus importante que celle du composé Li₂S ($d = 1,66 \text{ g.cm}^{-3}$). A nombre de moles égal, le composé de fin de décharge occupe un volume presque deux fois supérieur à celui du soufre, entraînant alors un gonflement possible de l'électrode en fin de décharge.⁵¹ Ce phénomène est d'ailleurs très bien décrit par He *et al.*, qui déclarent observer une expansion

volumique de leur électrode positive de l'ordre de 22% (électrode contenant 40% de soufre).¹³⁶

En particulier, nous pensons que le premier cycle est responsable de la majeure partie des dégradations de la morphologie d'électrode positive. Les changements de morphologie continuent sûrement de s'opérer au cours des cycles suivants, mais nous pouvons penser que la plus forte évolution se produit au cours du premier cycle. Ensuite, la morphologie d'électrode se stabilise plus ou moins, et la capacité de l'accumulateur est alors stable, mais faible.

Nous expliquons également, grâce à ces hypothèses, pourquoi le prétraitement de la matière active ne nous a pas permis d'améliorer significativement les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S. En revanche, d'autres paramètres nous ont permis de moduler la surface spécifique de l'électrode positive, et donc la capacité de décharge. Les résultats sont décrits dans le paragraphe suivant, qui s'intéresse notamment à l'impact du noir de carbone (nature et teneur dans l'électrode) sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S.

2.1.5 Influence de l'additif conducteur électronique

Il a été mis en évidence, dans les paragraphes précédents, l'impact de la surface spécifique de l'électrode positive sur les performances électrochimiques du système. Cette dernière dicte en effet la quantité de matière soufrée isolante qui peut venir précipiter sur l'électrode composite en fin de décharge, et gouverne ainsi la capacité restituée en décharge.

Le noir de carbone, utilisé en tant qu'additif conducteur électronique, est généralement constitué de nanoparticules, et confère donc à l'électrode la majeure partie de sa surface spécifique. Nous avons donc cherché à comprendre l'impact de ce carbone, et notamment de sa nature et teneur dans l'électrode positive, sur la capacité de décharge des accumulateurs Li/S. Les principaux résultats sont présentés dans le paragraphe ci-dessous.

2.1.5.1 Influence du pourcentage de conducteur électronique

Nous avons tout d'abord fait varier la proportion de noir de carbone (Super P®, Timcal), à taux de liant constant (taux de soufre variable), afin de déterminer son impact sur la capacité de décharge des accumulateurs Li/S. Ainsi, le taux de carbone a été varié entre 10 et 45%. Les caractéristiques des électrodes correspondantes sont présentées dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5. Caractéristiques des électrodes préparées à partir de différents ratios soufre/carbone/liant.

Nom	Source de soufre	Ratio final S/C/PVDF / %m	Capacité théorique / mAh.cm ⁻²
Réf.	Refined brut	80/10/10	3,3
20%	Refined brut	70/20/10	1,7
30%	Refined brut	60/30/10	1,4
45%	Refined brut	45/45/10	0,7

Les performances électrochimiques de ces électrodes ont été testées en cyclage galvanostatique, à C/10, dans un électrolyte liquide à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et de TEGDME/DIOX 50/50. La capacité des accumulateurs correspondants est présentée sur la Figure 2-26.

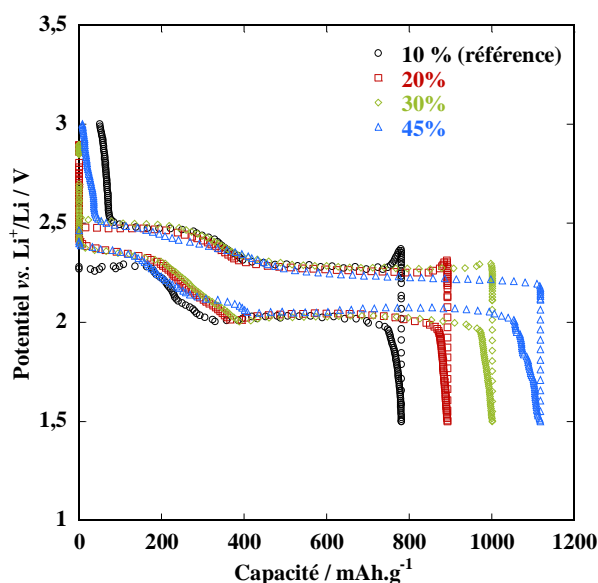


Figure 2-26. Premiers cycles de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, en fonction du taux de carbone dans l'électrode composite (100 μ m, C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats:

- Les surtensions, observables en début de charge, diminuent en intensité lorsque le taux de carbone augmente. En effet, en augmentant ce taux de carbone, nous diminuons par conséquent la teneur en soufre de l'électrode (à taux de liant constant). Ainsi, en fin de décharge, il y a moins d'espèces passivantes qui précipitent à l'électrode positive, en rapport à la matière carbonée disponible. L'électrode composite présente une conductivité électronique améliorée, d'autant plus que le taux de carbone est important, ce qui explique l'évolution des surtensions avec le pourcentage d'additif.

- La capacité de première décharge augmente de manière non négligeable avec le taux de carbone dans l'électrode. Initialement de 800 mAh.g⁻¹ environ pour 10% de Super P®, cette capacité atteint plus de 1100 mAh.g⁻¹ lorsque l'électrode de soufre contient 45% de carbone. Il est possible d'expliquer cette amélioration en termes de surface spécifique d'électrode. En augmentant le taux de carbone, la surface spécifique d'électrode, disponible pour accueillir un matériau passivant tel que le Li₂S, augmente également.

Considérant l'évolution de la capacité de décharge en fonction du taux de carbone, telle que présentée sur la Figure 2-27, il est possible d'établir une relation entre capacité et pourcentage d'additif. En effet, pour la gamme 10-45% de carbone dans l'électrode, la capacité de décharge augmente linéairement avec le taux de Super P®. Celle-ci semble tendre vers la capacité de stockage massique théorique du soufre, de 1675 mAh.g⁻¹, lorsque le pourcentage de soufre devient très faible. En effet, dans le cas idéal, avec une quantité infime de soufre dans l'électrode positive, la totalité de la matière serait alors active, puisque disposant d'une surface d'électrode « infinie ».

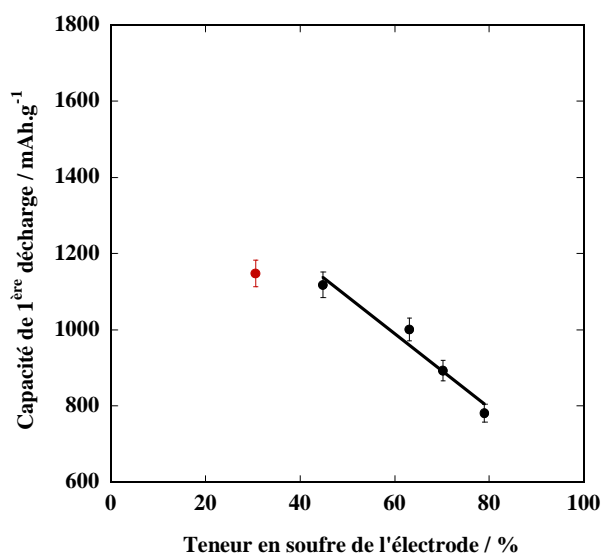


Figure 2-27. Capacité de première décharge d'accumulateurs Li/S, en fonction du taux de carbone présent dans l'électrode composite (100 μ m, C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Expérimentalement, nous observons que ce n'est pas le cas pour des taux de carbone trop importants (point rouge). La capacité de décharge dévie alors de l'évolution observée pour des teneurs en soufre plus élevées (*i.e.* pour 30% de soufre, 1150 mAh.g⁻¹ obtenus en pratique, contre 1180 mAh.g⁻¹ prévus par extrapolation). Cette déviation peut être expliquée par une réactivité possible de la matière active soufrée vis-à-vis de l'électrode négative. En effet, les polysulfures de lithium contribuent à la formation de la couche de passivation sur l'électrode de lithium métal (point explicité dans le chapitre 3). Ainsi, une certaine quantité de matière active soufrée est perdue sur l'électrode négative en cyclage, quantité qui doit être négligeable lorsque

le pourcentage de soufre est important. En revanche, cette perte irréversible n'est plus négligeable lorsque le taux de soufre devient faible, comme ici à 30%. Il convient donc de trouver un optimum entre le taux de carbone et la capacité spécifique des électrodes. De plus, il semble difficile d'espérer obtenir la capacité de stockage théorique du soufre en pratique, à moins de trouver un moyen de séparation efficace des polysulfures et du lithium métal (barrière physique, réactivité Li/polysulfures réellement supprimée).

2.1.5.2 Influence de la nature du conducteur électronique

La nature de l'additif conducteur électronique a également été modifiée, afin de déterminer l'impact de sa surface spécifique sur la capacité de décharge. Trois matériaux différents ont été testés, le Super P®, le Ketjenblack®, également employé dans les formulations d'électrodes positives pour accumulateurs Li-ion, ainsi qu'un carbone activé, le Picatif®, plus couramment utilisé dans les supercondensateurs.^{80,172} Les caractéristiques, ainsi que les grades de ces différents carbones, sont répertoriés dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6. Principales caractéristiques des matériaux carbonés utilisés dans cette étude.^{173,174,175}

Nom	Description	Grade et fournisseur	Surface spécifique ^{††} (BET) / m ² .g ⁻¹	Taille des particules ^{††} / nm
Super P	Noir de carbone	Super P®, Timcal	60	40
Ketjenblack	Noir de carbone à surface développée importante	Ketjenblack®, EC300J, AkzoNobel	800	30
Picatif	Carbone activé	Picatif®, Pica	1900	>> 1µm

Par rapport au Super P®, le Ketjenblack® présente une surface spécifique largement supérieure (passage de 60 à 800 m².g⁻¹), tandis que la taille des particules n'est que très légèrement inférieure (30 nm, au lieu de 40 nm pour le Super P®). La surface spécifique n'est donc pas uniquement liée à la diminution de la taille des particules (surface externe). Elle est également liée à la morphologie particulière de ce type de carbone, qui présente une porosité interne très importante, contribuant de manière significative à la surface spécifique totale du matériau. La taille des pores est de l'ordre de 10 nm. De même, le carbone activé est connu pour sa très grande surface spécifique, ici de 1900 m².g⁻¹ pour le grade Picatif®. Dans ce cas, celle-ci vient essentiellement de la porosité interne des particules (mésoporosité (2 nm < Ø < 50 nm) et microporosité (Ø < 2 nm)), puisque les particules de carbone sont au contraire microniques.

†† Données fournisseur

Des images MEB de ces deux nouveaux matériaux sont présentées sur la Figure 2-28. Le caractère micronique du carbone activé est nettement visible sur le cliché du bas, et la porosité élevée de ce genre de matériau n'est pas observable pour de tels grandissements. En revanche, le Ketjenblack® présente, tout comme le Super P®, un caractère nanométrique.

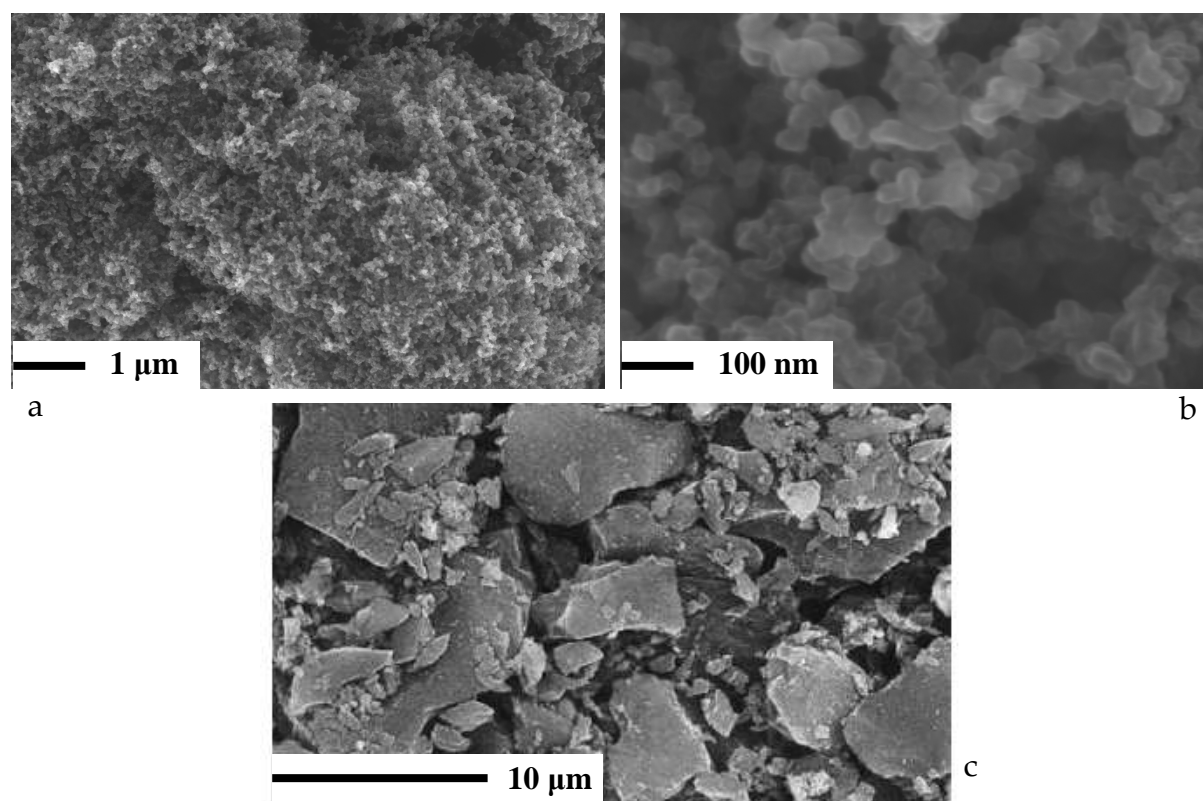


Figure 2-28. Images MEB des matériaux carbonés alternatifs au Super P®. En haut, le Ketjenblack® (a,b: Leo, 1530). En bas, le carbone activé (c: image présentée par Brousse *et al.*).¹⁷⁶

Trois électrodes ont été réalisées à partir de ces différents matériaux, en formulation $S_{\text{refined}}/C/PVdF$ à 70/20/10, et enduites à 100 μm. Les performances électrochimiques de ces électrodes ont été testées en cyclage galvanostatique à C/10, dans un électrolyte liquide à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et de TEGDME/DIOX à 50/50. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 1-28.

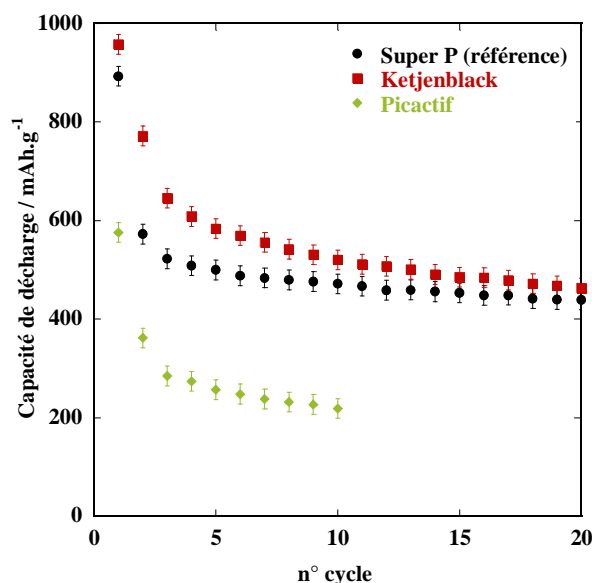


Figure 2-29. Performances électrochimiques (tenue en cyclage) d'accumulateurs Li/S, en fonction de la source de noir de carbone (70/20/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Le carbone activé n'est visiblement pas satisfaisant, puisqu'il présente une capacité de première décharge très faible, de l'ordre de 600 mAh.g⁻¹, et ne permet de restituer que 200 mAh.g⁻¹ après une dizaine de cycles. Comme expliqué précédemment, ce matériau carboné est de taille micronique. Par conséquent, si l'on considère la surface externe du carbone activé, celle-ci est vraisemblablement très faible par rapport à celle apportée par le Super P®, et la quantité d'espèces pouvant précipiter en surface est fortement pénalisée. Au vu de ces résultats, nous pouvons penser que la surface interne des particules carbonées n'est pas électrochimiquement active. Le matériau isolant ne semble pas vouloir se déposer à l'intérieur des pores, puisque la capacité obtenue est relativement faible en comparaison de la surface spécifique disponible. La solution électrolytique contenant les polysulfures de lithium est sans doute trop visqueuse pour pénétrer efficacement dans la structure mésoporeuse. Les polysulfures de lithium sont volumineux (polysulfures + sphère de solvation), ce qui limite surement leur accessibilité aux pores de faible taille. Par conséquent, l'introduction de mésoporosités au sein de la structure ne semble pas pertinente, puisque les polysulfures ne semblent pas vouloir précipiter dans ces structures.

Le Ketjenblack® permet de combiner les deux effets: augmentation de la surface spécifique externe et interne des particules. Il est donc attendu une augmentation significative des performances électrochimiques de l'accumulateur correspondant. En pratique, la faible amélioration observée (960 mAh.g⁻¹, contre 890 mAh.g⁻¹ pour l'électrode à base de Super P®) semble indiquer une nouvelle fois que seule la surface externe du matériau est réellement active. Si la surface totale des particules de Ketjenblack® était mise à profit, c'est-à-dire si la matière active venait se déposer sur l'ensemble de la surface développée, l'augmentation de capacité serait davantage représentative des différences de surfaces spécifiques (mesures BET). Par conséquent,

il semble que, comme pour le carbone activé, les mésoporosités de ce carbone ne soient pas mises à profit. Nous concluons donc sur l'intérêt d'utiliser un carbone de taille nanométrique (10 - 40 nm), afin d'obtenir une surface externe développée la plus grande possible.

2.1.6 Influence du calandrage de l'électrode

Après s'être intéressé à l'additif carboné, qui permet de moduler la capacité de décharge, nous avons également voulu évaluer l'importance de la porosité de l'électrode positive sur la réponse électrochimique du système. Partant d'une formulation d'électrode en $S_{\text{refined}}/C_{\text{SP}}/\text{PVdF}$ à 80/10/10, enduite à 100 μm , celle-ci a été calandree à l'aide d'une presse hydraulique, à différentes valeurs de pression: 0, 1,3 t.cm^{-2} , 3,9 t.cm^{-2} et 6,5 t.cm^{-2} . Les électrodes ont ensuite été montées en piles boutons 2-électrodes, et cyclées en mode galvanostatique à C/10, dans un électrolyte liquide à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1} et de TEGDME/DIOX à 50/50. La tenue en cyclage des accumulateurs est présentée sur la Figure 2-30.

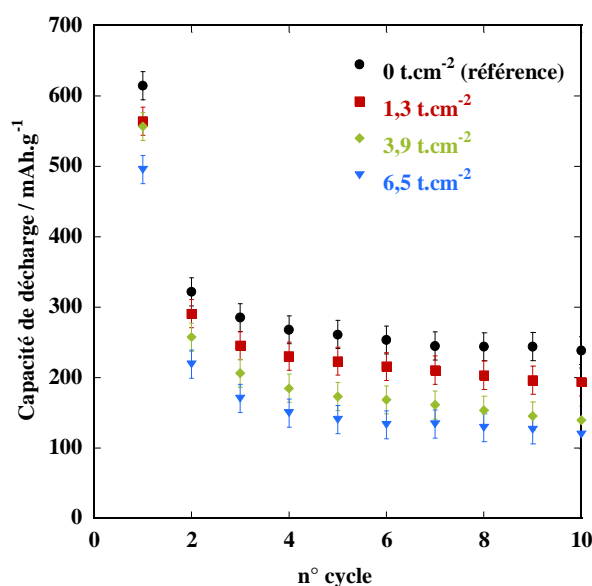


Figure 2-30. Performances électrochimiques (tenue en cyclage) d'accumulateurs Li/S, en fonction du calandrage de l'électrode (80/10/10, 100 μm , C/10, 20°C, LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGDME/DIOX 50/50).

Logiquement, les performances électrochimiques diminuent lorsque la pression exercée lors du calandrage augmente. En effet, comme il a déjà été mentionné dans la section 2.1.3.2, la conductivité électronique de l'électrode composite ne semble pas être un facteur limitant du système, puisqu'un mélange intime soufre/carbone n'avait pas permis d'améliorer les performances électrochimiques des accumulateurs. De plus, un cyclage à C/10 est relativement lent, et n'entraîne pas l'apparition de surtensions importantes. Ainsi, la capacité de décharge ne devrait pas (ou faiblement) être modifiée par une amélioration de la conduction électronique de

l'électrode. Il convient tout de même de noter qu'il en serait sûrement tout autrement si le régime de cyclage était plus important.

Au contraire, le calandrage, communément utilisé pour améliorer la percolation électronique de l'électrode, est plutôt défavorable dans le cas de l'électrode de soufre. Ce prétraitement vient colmater une partie de la porosité de l'électrode (passage de 48% de porosité sans calandrage, à 33, 21 et 11% de porosité respectivement pour les calandrages à 1,3, 3,9 et 6,5 t.cm⁻²), et entraîne une diminution de la surface spécifique de cette dernière. Afin de déposer une quantité maximale de produit de décharge passivant à la surface de l'électrode en fin de décharge, il convient donc de garder une porosité d'électrode maximale. Il a donc été choisi, pour la suite des expériences, et comme décrit dans la section 2.1.1.2, de ne pas presser les électrodes composites de soufre avant cyclage.

Après avoir exposé les résultats obtenus en électrodes fines, un deuxième volet de cette étude est consacré à l'optimisation de la formulation d'électrodes positives épaisses, dans l'optique de réaliser des cellules prototypes de 1Ah et de haute densité d'énergie. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus.

2.2 Electrodes positives de soufre dites « épaisses »

L'intérêt du système Li/S vient de la forte capacité de stockage massique de l'électrode de soufre de 1675 mAh.g^{-1} . Combinée à une électrode négative de lithium métal, celle-ci devrait permettre d'obtenir des densités d'énergie allant jusqu'à $500\text{-}600 \text{ Wh.kg}^{-1}$ de cellule, selon les estimations.^{48,177} Par conséquent, nous nous sommes intéressés aux densités d'énergie potentiellement accessibles à partir des matériaux et électrolytes développés au laboratoire.

Dans l'optique d'obtenir des accumulateurs de forte densité d'énergie, il convient de développer des formulations d'électrodes épaisses, permettant de réduire les pertes de masse liées aux collecteurs de courant et autres composants, par rapport à la masse active engagée. De même, il convient d'empiler plusieurs cellules en parallèle, ce qui permet de limiter l'impact négatif de l'emballage. Dans cette optique, nous avons travaillé sur la formulation d'électrode, et notamment sur l'optimisation de la nature et du pourcentage de conducteur carboné, afin d'obtenir une composition d'électrode optimisée en termes de capacité surfacique (grammage) et de capacité de stockage massique (pourcentage de matière réellement active). Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant. Quelques précisions sont tout d'abord apportées sur le protocole de préparation de ces électrodes dites épaisses.

2.2.1 Partie expérimentale - Préparation des électrodes positives épaisses et de leurs tests électrochimiques

Les électrodes positives épaisses ont été préparées, tout comme les électrodes fines, à partir d'un mélange de soufre « refined » brut et de noir de carbone de type Super P®. Cependant, un autre type d'additif conducteur électronique a également été ajouté à ces formulations, *i.e.* des fibres de carbone (Showa Denko, « Vapor Grown Carbon Fibers® » ou VGCF®). La morphologie de cet additif est présentée sur la Figure 2-31.

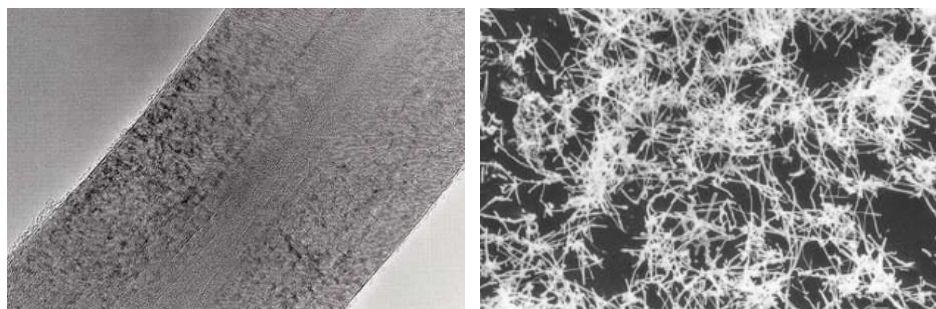


Figure 2-31. Images MEB des fibres de carbone VGCF®, employées dans la formulation d'électrodes positives épaisses (images fournies par Showa Denko).¹⁷⁸

Les fibres VGCF® sont composées de graphite. Elles présentent un diamètre d'environ 150 nm, pour une longueur qui varie entre 10 et 20 μm . Elles sont généralement employées en combinaison d'une poudre finement divisée de noir de carbone, afin d'améliorer la conductivité électronique des électrodes épaisses. En effet, grâce à leur facteur de forme important, elles offrent un chemin de conduction important, et permettent aux électrons de circuler plus facilement du collecteur jusqu'à l'extrême surface de l'électrode. Le seuil de percolation est ainsi obtenu pour des taux de carbone plus faibles, que si le noir de carbone avait été utilisé seul.

Concernant la préparation même de l'électrode, il convient de dissocier les tests préliminaires (optimisation de la formulation, électrodes monofaces et de faibles surfaces), de la préparation des électrodes de grandes dimensions (préparation des prototypes, grandes surfaces). L'empilement de plusieurs cellules nécessitant la préparation d'électrodes bifaces, nous avons donc dû adapter nos techniques de dépôt en conséquence.

La préparation des électrodes monofaces a été réalisée selon le protocole décrit pour les électrodes fines dans le paragraphe 2.1.1.2. Le soufre brut et l'additif (ou les additifs) conducteur(s) électronique(s) ont été pesés, et mélangés intimement par broyage dans l'hexane. Après évaporation du solvant, la poudre a été récupérée, et mélangée avec le liant et le solvant. Enfin, après homogénéisation, l'encre a été enduite sur un collecteur d'aluminium (20 μm), avec une épaisseur variant de 300 à 600 μm , puis l'électrode a été séchée pendant 24h à 55°C sous air.

La préparation d'électrodes bifaces pour la réalisation de prototypes a nécessité, quant à elle, l'utilisation de grandes quantités de matériaux (de 20 à 100 g de matière solide au total). Par conséquent, l'étape de broyage manuel du mélange soufre/carbone dans un mortier n'était plus envisageable. Elle a donc été remplacée par une étape de broyage mécanique en voie liquide. La matière active et l'additif (ou les additifs) conducteur(s) électronique(s) ont été introduits dans un bol en acier de 250 mL (6 billes en acier Ø20 mm). Le mélange a ensuite été broyé pendant 15 minutes dans l'hexane à 500 trs.min⁻¹. En fin de traitement, le solvant a été évaporé et la poudre récupérée. Cette dernière a alors été mélangée avec le liant. L'encre a ensuite été homogénéisée par broyage à bille (bol de 250 mL, 6 billes Ø20 mm en acier, broyage à 500 trs.min⁻¹ pendant 15 minutes), et enduite sur un collecteur d'aluminium (20 μm) par « doctor blade coating ». La préparation d'enductions bifaces et de longueurs importantes a été réalisée sur un banc prévu à cet effet, présenté sur la Figure 2-32. Sur cette machine, les paramètres d'enduction ont pu être mieux maîtrisés (largeur d'enduction, épaisseur homogène, alignement des deux faces), et le séchage des électrodes positives a pu se faire en ligne.

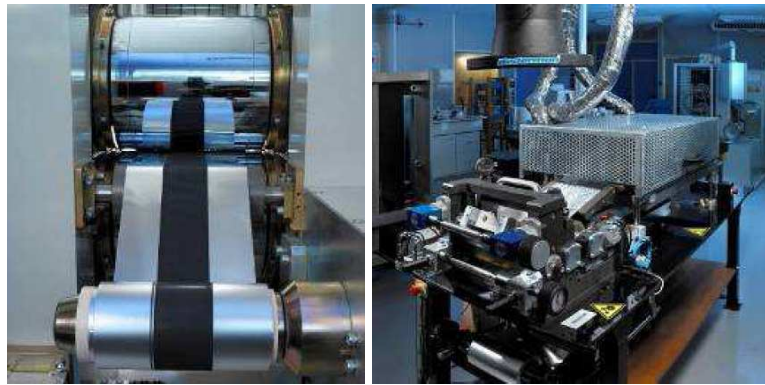


Figure 2-32. Banc d'enduction utilisé au laboratoire pour la préparation d'électrodes bifaces.

Lors de nos premiers essais, le liant et le solvant se composaient respectivement de PVdF et de NMP. Cependant, pour permettre un séchage en ligne plus rapide des électrodes, nous nous sommes également intéressés au développement de formulations aqueuses, le départ d'eau se faisant à plus basse température. Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux du laboratoire sur les différents matériaux d'électrodes positives et négatives pour accumulateurs Li-ion. Nous avons donc développé une formulation basée sur l'utilisation de carboxyméthylcellulose (CMC, Aldrich, $M_w=250000 \text{ g.mol.L}^{-1}$, en solution aqueuse à 2%) et de latex (Nitrile Butadiène Rubber ou NBR, PolymerLatex, Perbunan 2890 X, en solution aqueuse à 41%).

Dans le cas d'une formulation aqueuse, la préparation de l'encre a été légèrement modifiée. L'étape de mélange de la matière active et du carbone a été conservée. En revanche, l'étape de mélange de la poudre avec le(s) liant(s) polymère(s) a été modifiée. Après récupération de la poudre, la CMC a été ajoutée, puis la suspension a été énergétiquement mélangée au dispermat® ($3000 \text{ trs.min}^{-1}$ pendant 10 min), afin de disperser correctement les particules de carbone hautement hydrophobes dans l'eau. Une encre homogène a alors été obtenue, dans laquelle a été ajouté le NBR (pas d'ajout supplémentaire d'eau). Le tout a finalement été mélangé manuellement pendant quelques minutes (les chaînes polymères de latex se dégradant lors d'un mélange trop énergétique), et enduit.

Notre objectif principal n'était pas de travailler sur la formulation du liant polymère. Nous avons donc choisi une formulation arbitraire, comprenant 10% de liant. En revanche, nous nous sommes concentrés sur l'effet de l'épaisseur d'enduction et du pourcentage de carbone dans l'électrode vis-à-vis de la capacité de stockage massique des électrodes.

Une image MEB d'une électrode épaisse, obtenue par enduction sur table, et avec intégration de fibres VGCF®, est présentée sur la Figure 2-33.

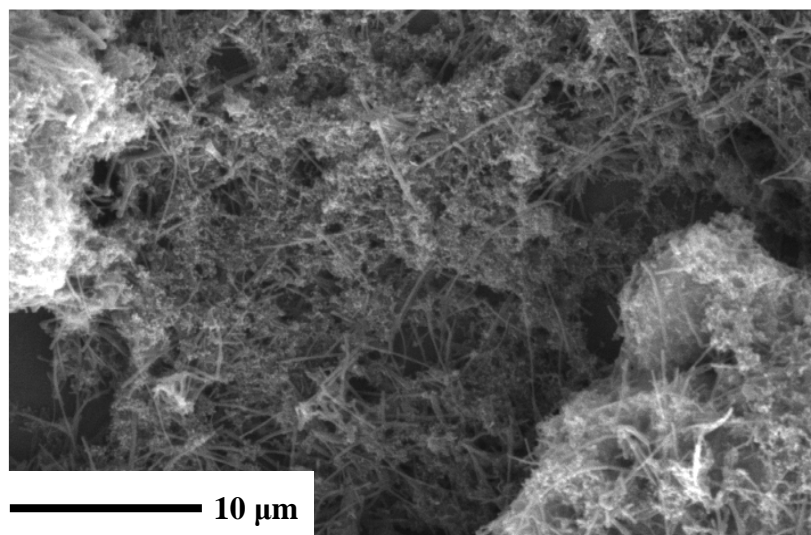


Figure 2-33. Image MEB (Philips, XL30) d'une électrode positive de soufre, dite épaisse, réalisée à partir d'une formulation à base de fibres de carbone VGCF®.

Les électrodes ainsi obtenues, ont ensuite été testées en prototypes 2-électrodes à C/100 (polarisation importante des électrodes épaisses), dans un électrolyte liquide à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et de TEGDME/DIOX à 50/50. Les résultats électrochimiques correspondants sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Performances électrochimiques des électrodes

2.2.2.1 Evaluation de l'intérêt des fibres de VGCF®

Comme mentionné ci-dessus, les premiers tests ont été réalisés sur des formulations organiques à base de PVdF, avec ou sans additif VGCF®. Les enductions ont été préparées à taux de liant constant, en faisant varier le taux de carbone et par conséquent le taux de soufre. Celles-ci ont été enduites arbitrairement avec une épaisseur de 300 μm. Les performances électrochimiques, en fonction du taux de fibres de carbone, sont présentées sur la Figure 2-34. La capacité de décharge obtenue en l'absence de fibres est très mauvaise (moins de 200 mAh.g⁻¹ en première décharge), et chute rapidement en quelques cycles. Au contraire, les électrodes contenant l'additif VGCF® présentent, pour un taux de carbone équivalent (10%), une capacité intéressante, de l'ordre de 500 mAh.g⁻¹.

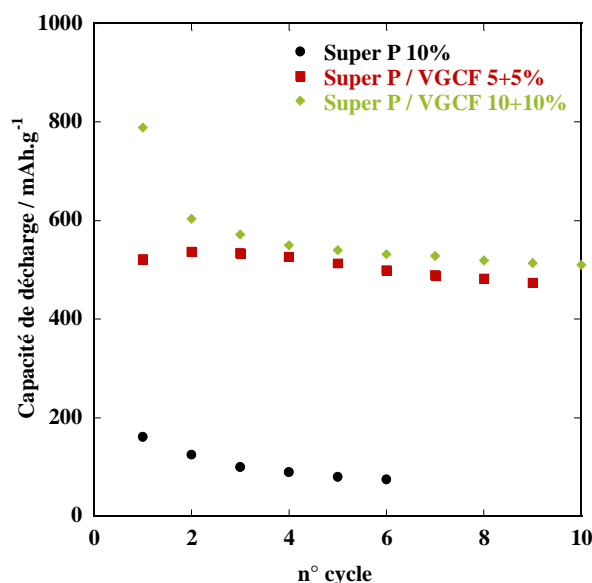


Figure 2-34. Performances électrochimiques (tenue en cyclage) des électrodes de soufre, dites épaisses, en fonction de leur composition en additif conducteur électronique. Le taux de liant est fixé à 10% en masse, et ce dernier se compose de PVdF. En revanche, le taux de soufre dépend du taux de carbone dans l'électrode. Les électrodes ont été enduites à 300 μm , puis cyclées, sans calandrage au préalable, à C/100, 20°C, dans un électrolyte liquide (LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX à 50/50).

L'électrode épaisse, enduite à 300 μm , présente une épaisseur finale d'une centaine de microns. Or, le soufre élémentaire est un très mauvais conducteur électronique. Par conséquent, sans conducteur électronique de type fibre et sans calandrage de l'électrode, le seuil de percolation électronique n'est pas atteint pour des électrodes ne contenant que 10% de noir de carbone. La polarisation de l'électrode est alors importante, et la capacité restituée est fortement diminuée. Cette polarisation est notamment visible sur la Figure 2-35, qui met parfaitement en évidence l'importance du taux de VGCF® sur le profil de décharge.

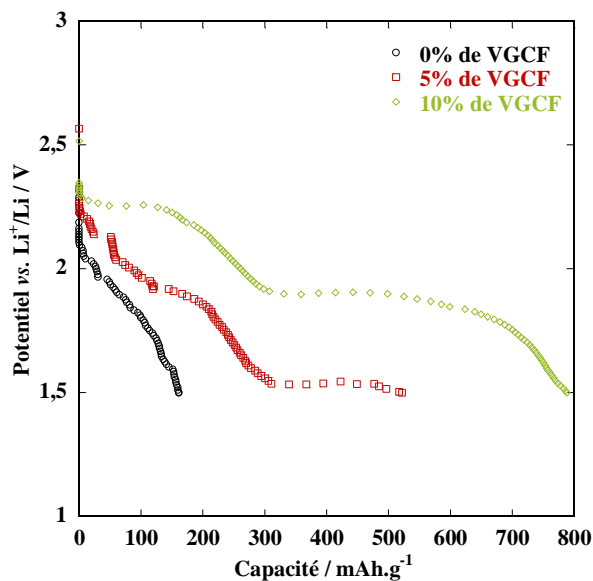


Figure 2-35. Profil de première décharge des électrodes de soufre, dites épaisses, en fonction du taux de VGCF®. Le taux de liant est fixé à 10% en masse, et ce dernier se compose de PVdF. En revanche, le taux de soufre dépend du taux de carbone. Les électrodes ont été enduites à 300 μm , puis cyclées, sans calandrage au préalable, à C/100, 20°C, dans un électrolyte liquide (LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX à 50/50).

Sans fibres, l'allure du potentiel de décharge ne ressemble pas au profil classique d'un accumulateur Li/S (pas de plateau, chute rapide du potentiel à 1,5 V). En revanche, l'introduction d'une petite quantité (5% seulement) de cet additif, permet d'obtenir une capacité de décharge intéressante (de l'ordre de 500 mAh.g⁻¹), et de réduire les surtensions. Les fibres permettent d'assurer une conduction des électrons dans l'épaisseur de l'électrode, et réduisent ainsi sa résistivité, ce qui permet d'augmenter la capacité de décharge.

Près de 800 mAh.g⁻¹ peuvent être obtenus, à régime lent, grâce à l'utilisation de 10% de Super P® et de 10% de VGCF. Les plateaux caractéristiques du système Li/S sont alors nettement observables. En revanche, la tenue en cyclage (Figure 2-34) des accumulateurs n'est toujours pas parfaite, et la capacité de décharge rejoint rapidement les 500 mAh.g⁻¹ (obtenus dans le cas d'une électrode comportant seulement 5% de VGCF® et 5% de Super P®). Ainsi, la présence de fibres permet de limiter la polarisation du système, mais ne résout pas le problème de la pulvérisation de l'électrode et de son changement de morphologie en cyclage.

En conclusion, l'intérêt des fibres de carbone dans les électrodes épaisses de soufre a pu être démontré. L'optimisation de la formulation a ensuite été affinée, indiquant que seuls 5% de fibres VGCF® étaient utiles, tandis que 10% de Super P® étaient en revanche nécessaires. En effet, le seuil de percolation est rapidement atteint à l'aide de ces fibres, et il ne sert à rien d'augmenter indéfiniment le taux d'additif. La formulation, finalement retenue pour la suite de l'étude, se composait donc de S/SP/VGCF/liant à 75/10/5/10 % en masse.

2.2.2.2 Détermination de l'épaisseur optimale des électrodes épaisses - Recherche de l'optimum grammage/capacité

Après avoir évalué l'intérêt des fibres de carbone en tant qu'additif d'électrodes épaisses, nous nous sommes intéressés à faire varier l'épaisseur de nos enductions. Il s'agissait d'évaluer l'impact du grammage sur les performances électrochimiques de l'électrode de soufre. Pour ce faire, une composition de $S_{\text{refined}}/C_{\text{SP}}/VGCF/PVdF$ à 75/10/5/10 a été enduite à différentes épaisseurs. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-36.

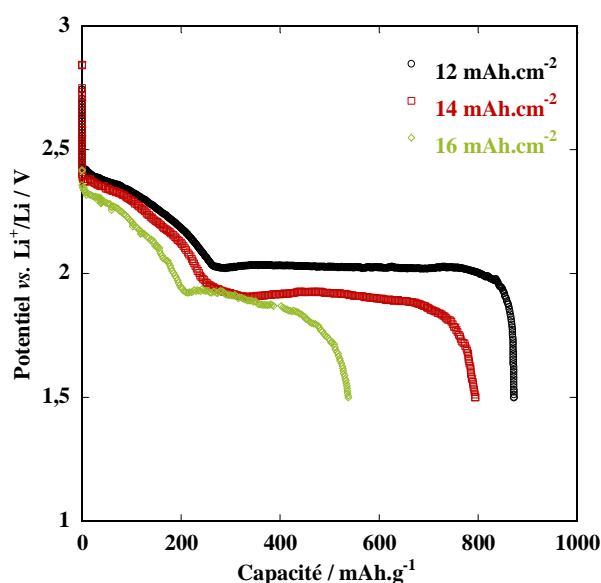


Figure 2-36. Influence du grammage des électrodes épaisses de soufre sur les performances électrochimiques des accumulateurs. Les tests ont été réalisés sur une même formulation d'électrode, mais enduite à différentes épaisseurs. Les électrodes ($S/SP/VGCF/PVdF$ en ratio 75/10/5/10) ont été enduites à 400, 500 et 600 μm , puis cyclées, sans calandrage au préalable, à $C/100$, 20°C , dans un électrolyte liquide ($\text{LiTFSI } 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{TEGDME/DIOX}$ à 50/50).

Nous constatons que le grammage induit un effet important sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S. Nos résultats expérimentaux montrent une augmentation de la polarisation de l'électrode, et une diminution de la capacité, avec l'augmentation du grammage. Ainsi, un grammage de 12 mAh.cm^{-2} permet de restituer près de 850 mAh.g^{-1} , pour un potentiel moyen de $2,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$. Les performances électrochimiques diminuent légèrement lorsque le grammage passe à 14 mAh.cm^{-2} . Bien que la capacité de décharge soit toujours d'environ 800 mAh.g^{-1} , le potentiel moyen de décharge diminue quant à lui ($2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). Enfin, lorsque le grammage est de 16 mAh.cm^{-2} , la capacité chute également de manière importante (550 mAh.g^{-1}), de même que le potentiel de décharge ($1,9 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$). En effet, le grammage module la conductivité électronique globale de l'électrode. Plus l'épaisseur de l'électrode est importante, plus les particules de soufre de surface se retrouvent éloignées du collecteur, et potentiellement isolées électriquement. Il

convient, dans ce cas, d'augmenter le taux de conducteur électronique dans l'électrode. En revanche, à taux de carbone constant, une électrode plus épaisse sera moins bonne conductrice électronique qu'une plus fine, impliquant une polarisation plus importante et une capacité de décharge *a priori* réduite.

En conclusion, la capacité des électrodes peut être ajustée par l'utilisation d'électrodes d'épaisseurs plus importantes. Cependant, il convient de considérer, en parallèle, la capacité de stockage massique restituée en pratique, c'est-à-dire le pourcentage de matière active réellement utilisé dans l'électrode. Il s'agit alors de trouver un compromis entre grammage et performances. Celui-ci a donc été maintenu, dans la suite de nos études, à 12 mAh.cm⁻².

2.2.2.3 Comparaison des formulations aqueuses et organiques

Comme mentionné précédemment, nous nous sommes également focalisés sur l'optimisation de formulations aqueuses, dans l'optique de préparer des électrodes bifaces sur banc d'enduction automatique. Nous nous sommes basés sur la composition développée en voie organique (10% de Super P® et 5% de VGCF®). L'encre aqueuse a donc été préparée à partir de soufre « refined », de Super P®, de VGCF®, de CMC et de NBR, dans les proportions massiques respectives 75/10/5/10(6+4), et enduite à 500 µm (grammage de 12 mAh.cm⁻²). Les performances électrochimiques, obtenues à C/100 pour ces formulations organique et aqueuse, sont comparées sur la Figure 2-37.

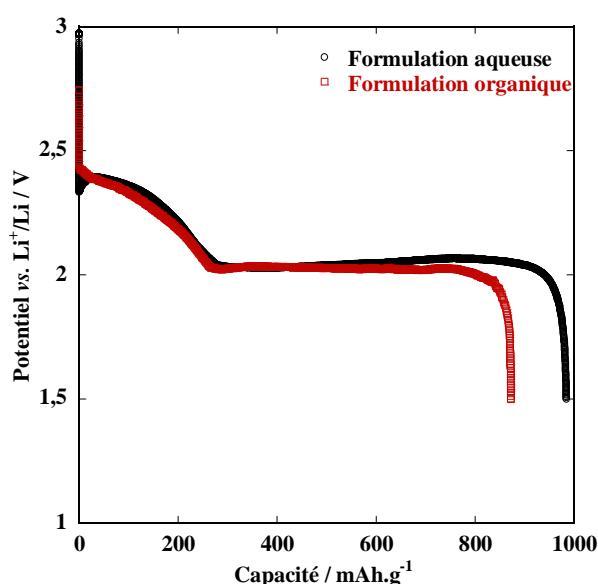


Figure 2-37. Comparaison des performances électrochimiques (capacité de première décharge) des formulations d'électrodes épaisses, préparées en voie aqueuse et organique. Les électrodes (S/SP/VGCF/liant en ratio 75/10/5/10) ont été enduites à 500 µm, puis cyclées, sans calandrage au préalable, à C/100, 20°C, dans un électrolyte liquide (LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX à 50/50).

A taux de soufre, carbone et liant constants, l'allure de la courbe de décharge semble plus ou moins équivalente pour les formulations aqueuse et organique. Le potentiel moyen de décharge est sensiblement identique. En revanche, la capacité de décharge semble légèrement améliorée pour la formulation aqueuse, puisqu'elle passe de 850 mAh.g⁻¹ à près de 1000 mAh.g⁻¹. L'amélioration semble surtout liée à l'extension du second plateau de décharge.

Les deux encres n'ont pas été préparées de la même façon, et il est donc possible que les deux techniques de mélange ne soient pas équivalentes. Un dispermat® a été utilisé pour disperser l'encre aqueuse, système qui permet de désagglomérer les particules hydrophobes de carbone, tout en conservant les particules individuelles en suspension. En revanche, le broyage à bille de l'encre (employé pour la voie organique) a peut-être entraîné une agrégation des particules (soufre/carbone, carbone/carbone), diminuant ensuite la surface spécifique de l'électrode. Par conséquent, si la capacité de décharge est dictée par la surface spécifique de l'électrode, le passage au dispermat® est vraisemblablement plus favorable qu'un broyage des matériaux. Cette différence de traitement de l'encre nous paraît expliquer, de manière cohérente, les différences (légères) de performances observées entre les deux formulations.

Les performances électrochimiques des électrodes épaisses étant supérieures en formulation aqueuse, par rapport à la formulation organique, cette option a été privilégiée pour la réalisation des prototypes 1 Ah. Les proportions massiques 75/10/5/6/4 en S_{refined}/C_{SP}/VGCF/CMC/NBR ont été choisies, et le cyclage des électrodes positives épaisses en prototypes 1 Ah est présenté dans le chapitre 4.

2.3 Conclusion

Le développement d'électrodes fines de soufre a permis de mettre en évidence une limitation de la capacité de décharge, en électrolyte liquide, par la quantité de produits de décharge, insolubles et isolants, qui peut être déposée (avant passivation totale) à la surface de l'électrode positive. La principale limitation du système Li/S semble donc liée au phénomène de passivation de l'électrode positive, qui survient en décharge. Cette conclusion est cohérente au regard du mécanisme de décharge supposé de l'accumulateur Li/S, et de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

Cette capacité de décharge est donc fonction de la surface d'électrode disponible (surface spécifique des matériaux et surface de la pastille). Elle est également fonction de la porosité de l'électrode après évaporation du solvant, et de la composition en matière carbonée (nature et pourcentage). En outre, elle est aussi fonction de la solubilité des espèces dans l'électrolyte. Par conséquent, la composition de ce dernier doit également avoir un rôle crucial sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S. Ce point est discuté dans le chapitre 3.

Concernant la faible tenue en cyclage des accumulateurs Li/S, celle-ci a pu également être expliquée par le mécanisme de charge/décharge du système, qui requière des cycles de dissolution puis précipitation de la matière active, et qui entraînent la pulvérisation de l'électrode positive et la perte de surface active en cyclage.

Par conséquent, nous avons rapidement écarté les tests qui consistaient en un prétraitement de la matière active soufrée, ceux-ci n'ayant pas d'effet significatif sur les performances de l'électrode. Pour les tests ultérieurs, il a été choisi une formulation permettant de restituer une capacité intéressante (800 mAh.g^{-1} environ en première décharge), tout en conservant une teneur importante de soufre dans l'électrode (pour obtenir une densité d'énergie tout de même importante...). Ainsi, une formulation à base de soufre « refined » brut, de noir de carbone Super P®, et de PVdF en ratio 80/10/10, enduite à $100 \text{ }\mu\text{m}$, a donc été prise pour référence, et utilisée dans la suite des travaux. Point négatif de nos formulations, nous pouvons tout de même noter la tenue en cyclage relativement faible de nos électrodes, puisque près de la moitié de la capacité de décharge initiale est perdue en quelques cycles (et notamment entre le premier et deuxième). En parallèle d'un travail sur l'électrolyte liquide, nous avons donc également cherché à améliorer cet aspect (chapitre 4).

La préparation des électrodes épaisses a été étudiée, en vue de l'assemblage de prototypes Li/S de fortes capacité et densité d'énergie massique. Par conséquent, nous avons cherché à augmenter le grammage des électrodes, tout en essayant de maintenir un pourcentage de soufre électrochimiquement actif élevé.

Dans cette optique, l'ajout de fibres de carbone (ou assimilé à fort facteur de forme) est incontournable, pour diminuer la polarisation de l'électrode, et obtenir une capacité de décharge raisonnable. Cependant, en raison de leur géométrie particulière, seuls 5% de fibres de carbone VGCF® suffisent à assurer la percolation électronique au sein de l'électrode, et à obtenir une courbe de décharge proche de celle des électrodes fines. En revanche, tous les cyclages ont été réalisés à régime lent (C/100). Il conviendrait donc, à l'avenir, de poursuivre ces travaux d'optimisation de la formulation des électrodes épaisses (composites carbone/soufre par exemple), pour permettre un cyclage à des régimes plus élevés.

Au départ, la formulation en voie aqueuse a été testée pour des raisons de praticité (séchage en ligne). Cependant, il s'est avéré que celle-ci donnait des performances électrochimiques supérieures à celles obtenues en formulation organique, à composition en S/C et grammage égaux. Cette amélioration a été attribuée à une différence de traitement de l'encre avant enduction, qui permet, dans le cas de la formulation aqueuse, de limiter l'agrégation des particules et de conserver une surface spécifique d'électrode importante. Cette composition a été conservée pour la préparation des prototypes Li/S, dont le cyclage est présenté dans le chapitre 4.

¹⁶⁸ - M. Holzapfel, A. Martinent, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, **546** (2003) 41-50

¹⁶⁹ - A. Martinent, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2001)

¹⁷⁰ - J.Y. Song, H.H. Lee, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J. Power Sources*, **111** (2002) 255-267

¹⁷¹ - B.A. Boukamp, *Solid States Ionic*, **143** (2001) 47-55

¹⁷² - L.L. Zhang, X.S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38** (2009) 2520-2531

¹⁷³ - <http://www.picacarbon.com/>

¹⁷⁴ - <http://www.akzonobel.com/>

¹⁷⁵ - <http://www.timcal.com/>

¹⁷⁶ - T. brousse, R. Marchand, P.L. Taberna, P. Simon, *J. Power Sources*, **158** (2006) 571-577

¹⁷⁷ - <http://arpa-e.energy.gov/ProgramsProjects/BEEST/>

¹⁷⁸ - <http://www.sdk.co.jp/english/>

3 Optimisation d'électrolytes liquides pour accumulateurs Li/S

Le second chapitre a permis de mettre en évidence une limitation majeure des accumulateurs Li/S, *i.e.* le phénomène de passivation de l'électrode positive en fin de décharge. En effet, celui-ci permet d'expliquer la faible capacité pratique des électrodes de soufre et la tenue en cyclage limitée. Nous avons donc pu conclure quant à l'importance de la surface spécifique de l'électrode positive, disponible pour accueillir le dépôt d'espèces isolantes en fin de décharge. Cependant, il nous a semblé probable que la composition de l'électrolyte puisse également avoir un rôle sur la réponse électrochimique des systèmes Li/S, puisqu'elle fixe les propriétés de solubilité et de transport des produits de décharge dans l'électrolyte. En parallèle, le chapitre bibliographique a également soulevé plusieurs questions liées à cette formulation d'électrolyte, concernant l'utilisation controversée des électrolytes conventionnels à base de carbonates par exemple.

Par conséquent, une partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de l'électrolyte organique. Différentes compositions ont été testées, et leur impact sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S a été évalué. Nous avons cherché à déterminer l'influence de différents paramètres, tels que la nature des solvants, l'ajout de co-solvants, l'influence du sel de lithium, ou encore l'ajout d'additifs, sur la réponse électrochimique des systèmes Li/S.

Pour cette étude, et sauf mention contraire dans le texte, une électrode positive de composition classique a été utilisée: formulation à base de soufre « refined » brut, de noir de carbone Super P® et de PVdF, en ratio 80/10/10 et enduite à 100 μm . En ce qui concerne les tests électrochimiques, ceux-ci ont été réalisés selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.1.1.3. Les premiers résultats présentés concernent l'étude des électrolytes conventionnels à base de carbonates.

3.1 Electrolytes liquides conventionnels de type carbonate

L'utilisation des électrolytes à base de carbonates est très répandue dans les accumulateurs Li-ion conventionnels. Ainsi, il nous a semblé logique de les employer, en premier lieu, dans nos accumulateurs Li/S. Cette famille d'électrolytes liquides est basée sur l'utilisation du sel de lithium LiPF_6 , de carbonates linéaires (ex: carbonate de diméthyle ou DMC) et/ou de carbonates cycliques (ex: carbonate d'éthylène ou EC, carbonate de propylène ou PC). Elle présente l'avantage d'offrir une large fenêtre de stabilité électrochimique (0,5-4,5 V *vs.* Li^+/Li), de même qu'une conductivité ionique élevée à température ambiante ($\approx 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). L'intérêt des solvants carbonates, dans les électrolytes liquides pour accumulateurs Li/S, est discuté dans le chapitre suivant.

3.1.1 Performances électrochimiques des électrodes de soufre

Les performances électrochimiques d'une électrode composite de soufre ont été évaluées en pile bouton 2-électrodes, dans un électrolyte composé de LiPF_6 1 mol.L⁻¹ dissous dans un mélange EC/PC/DMC à 20/20/60 en volume, à un régime de C/10 et à 20°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-1.

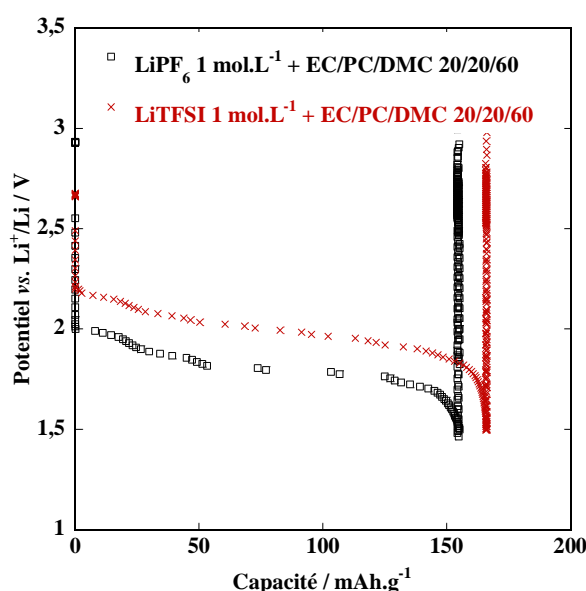


Figure 3-1. Profil des premiers cycles de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, dont les électrolytes ont été préparés à partir d'un mélange EC/PC/DMC et de différents sels de lithium (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm , et cyclage à C/10, 20°C dans 150 μL d'électrolyte).

Le cyclage d'une électrode de soufre dans la formulation d'électrolyte $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{PC}/\text{DMC}$ est extrêmement limité. Tout d'abord, la capacité de première

décharge est très faible, de l'ordre de 150 mAh.g⁻¹, ce qui représente seulement 10% de la capacité théorique. Le profil de potentiel est très loin de celui communément rapporté dans la littérature pour les accumulateurs Li/S. En effet, les deux plateaux, décrits dans les publications, ne sont pas visibles dans ce cas là. De même, l'accumulateur ne montre aucune réversibilité à la suite de cette première décharge, quelles que soient les limites en potentiel fixées. Par conséquent, le cyclage de l'électrode de soufre n'est pas possible dans cet électrolyte conventionnel d'accumulateurs Li-ion.

Une formulation d'électrolyte alternative, à base de LiTFSI dissous dans le même mélange de carbonates, a été préparée afin de déterminer si la non-cyclabilité venait du sel de lithium ou non. En effet, LiPF₆ est connu pour poser un certain nombre de problèmes en raison de son instabilité chimique et thermique. En présence de traces d'eau, celui-ci s'hydrolyse (liaison P-F très labile), et se décompose en fluorure d'hydrogène selon la réaction suivante: ⁷³



Ce sous-produit est responsable de la dégradation de certains des composants de l'accumulateur. Dans notre cas, il pourrait parfaitement s'agir d'une dégradation de l'électrode positive de soufre par exemple. Au contraire, le sel fluoré LiTFSI n'a pas tendance à s'hydrolyser (liaison C-F forte), et ne libère donc pas de fluorure d'hydrogène en présence d'eau. Les résultats électrochimiques de cette composition d'électrolyte dérivée sont également présentés sur la Figure 3-1. Comme pour LiPF₆, le sel LiTFSI ne permet pas de faire cycliser l'électrode de soufre dans un électrolyte de type carbonate. La capacité de première décharge est toujours faible, et suivie d'une impossibilité à charger l'accumulateur. Par conséquent, l'utilisation de solvants de type carbonate semble être à l'origine de ces problèmes, et ne paraît pas compatible avec la matière active soufrée, *i.e.* avec le soufre élémentaire ou les polysulfures de lithium formés en décharge.

Nous avons cherché à comprendre les mécanismes qui pouvaient expliquer cette incompatibilité. Tout d'abord, nous avons cherché à savoir si les problèmes venaient du soufre élémentaire ou des polysulfures de lithium produits en décharge. Une pile bouton, préparée à partir d'un électrolyte de LiPF₆ 1 mol.L⁻¹ + EC/PC/DMC à 20/20/60 en volume, a été stockée 15 jours, puis cyclée dans les mêmes conditions que décrites précédemment. Ses performances ont été comparées à celles obtenues sans période de stockage, afin d'évaluer la réactivité du soufre élémentaire vis-à-vis des carbonates. Obtenant la même réponse électrochimique pour les deux cellules, stockée et non stockée, nous avons pu conclure qu'il n'y avait pas de dégradation supplémentaire par contact prolongé du soufre avec les carbonates, et que les problèmes de compatibilité venaient davantage des produits formés en décharge.

En effet, les polysulfures de lithium sont connus pour être relativement réactifs, notamment avec l'oxygène et l'eau. De même, la présence, dans ces solutions, d'espèces radicalaires, tels que $S_2^{\bullet-}$, $S_3^{\bullet-}$ ou $S_4^{\bullet-}$, est rapportée.⁶⁶ Ces espèces sont susceptibles de réagir avec les carbonates, et notamment avec leurs fonctions carbonyles C=O. Suite à cette réaction, la matière active peut se retrouver sous une forme non électrochimiquement active, qui ne peut plus être cyclée. Ainsi, dans un second temps, nous avons cherché à mettre en évidence une possible réactivité des polysulfures de lithium vis-à-vis des carbonates, par des mesures de spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant.

3.1.2 Compréhension des mécanismes limitants

Afin de mettre en évidence une possible réactivité des polysulfures de lithium avec les carbonates, nous avons synthétisé, par voie chimique (comme décrit dans la section 2.1.4.1), des polysulfures de lithium dans du TEGDME (dissous à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en équivalent Li_2S_8). Après réaction et obtention d'une solution colorée et homogène, les polysulfures en solution ont été mélangés avec du carbonate de propylène (PC, Aldrich, anhydre, 99,7%) en proportion volumique 50/50. Ce mélange a ensuite été analysé par spectroscopie infrarouge en voie liquide, entre deux fenêtres de KBr remplies en boîte à gants. Les spectres des composés initiaux et du mélange sont présentés sur la Figure 3-2.

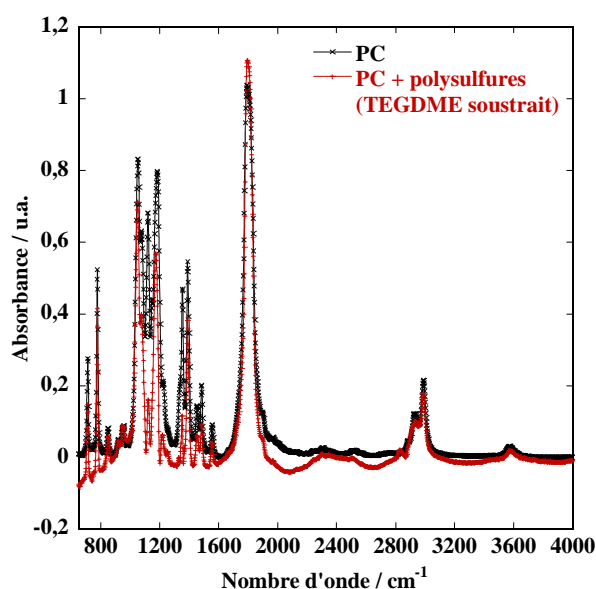


Figure 3-2. Spectres IR du carbonate de propylène (PC), seul et en présence de polysulfures de lithium (Li_2S_8 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, synthétisés par voie chimique dans du TEGDME). Pour la comparaison, le spectre IR du TEGDME a été soustrait du signal PC + polysulfures, ce qui permet de visualiser directement le déplacement des bandes du PC. Les échantillons ont été analysés entre deux fenêtres de KBr remplies en boîte à gants. L'acquisition des spectres a été réalisée sur un spectromètre FTIR Perkin Helmer Spectrum-1, entre 200 et 4000 cm^{-1} , sur une moyenne de 32 scans.

L'étude IR ne permet pas de mettre en évidence la disparition ou le déplacement des bandes d'absorption du PC en présence de polysulfures de lithium. Plus particulièrement, la bande caractéristique du groupement carbonyle (1750 cm^{-1}) n'est pas modifiée. De même, les autres bandes caractéristiques des carbonates (bandes d'élongation des C-H vers 3000 cm^{-1} , bandes d'élongation des C-O et des C-C vers 1000 cm^{-1}) restent également inchangées. Les quelques modifications observables (diminution de l'intensité de certaines bandes de vibration) sur le spectre du mélange sont sans doute liées à la soustraction du spectre du TEGDME. Des analyses RMN sur le mélange PC/polysulfures n'ont pas non plus permis de détecter l'apparition de nouvelles espèces organiques. Ainsi, nous n'avons pas pu mettre en évidence, par mélange direct de polysulfures de lithium (synthétisés par voie chimique) et de carbonate de propylène, la possible réactivité des solvants carbonates vis-à-vis de la matière active soufrée. En revanche, nous n'avons pas voulu écarter cette hypothèse, pour deux raisons:

- La question de la réactivité des radicaux vis-à-vis des carbonates a déjà été soulevée pour les accumulateurs Li/air. En effet, le mécanisme de décharge de ce système passe également (en électrolyte organique) par la production d'intermédiaires réactionnels radicalaires, *i.e.* intermédiaire ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Comme rapporté par Bruce *et al.*, ce radical est connu pour attaquer les fonctions carbonyles, et former des produits de type H-CO-OLi (formate de lithium), $\text{CH}_3\text{-CO-OLi}$ (acétate de lithium) ou Li_2CO_3 (carbonate de lithium), au détriment des produits souhaités (Li_2O_2 , Li_2O).^{35,179} Quelques cycles de charge/décharge peuvent être obtenus, mais qui sont davantage liés à la dégradation progressive de l'électrolyte qu'à la véritable réduction/oxydation de l'oxygène. Et même s'il est difficile de comparer la réactivité de l'ion superoxyde avec celle des radicaux polysulfures, nous ne pouvons écarter une éventuelle réactivité des carbonates avec les $\text{S}_n^{\bullet-}$ sur le même modèle.
- En parallèle, notre reconstitution de la composition de l'électrolyte en décharge n'était peut-être pas représentative de l'état réel du système. En effet, synthétisée par voie chimique, la distribution des polysulfures de lithium ne reproduit pas forcément la véritable composition de l'électrolyte telle qu'en cyclage. En outre, cette voie de synthèse nécessite un temps de dissolution/réaction des composants (soufre et lithium métal) relativement long (de l'ordre de quelques jours), avant de pouvoir obtenir une solution homogène et sans résidus solides. Pendant ce temps, les radicaux en solution peuvent avoir le temps de se recombinaison. De ce fait, la concentration en espèces radicalaires est sans doute nettement plus faible que lors du fonctionnement de l'accumulateur. En revanche, dans le cas de l'accumulateur en décharge, les différents composés intermédiaires peuvent être obtenus en concentrations notables. Et même si leur durée de vie est courte, ces espèces peuvent potentiellement être responsables de la dégradation des carbonates.

Nous avons donc cherché à analyser l'électrolyte de type carbonate (LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + PC) après cyclage, c'est-à-dire après une décharge en contact avec une électrode de soufre. Le spectre IR obtenu est présenté sur la Figure 3-3, et comparé à celui-ci du PC avant cyclage.

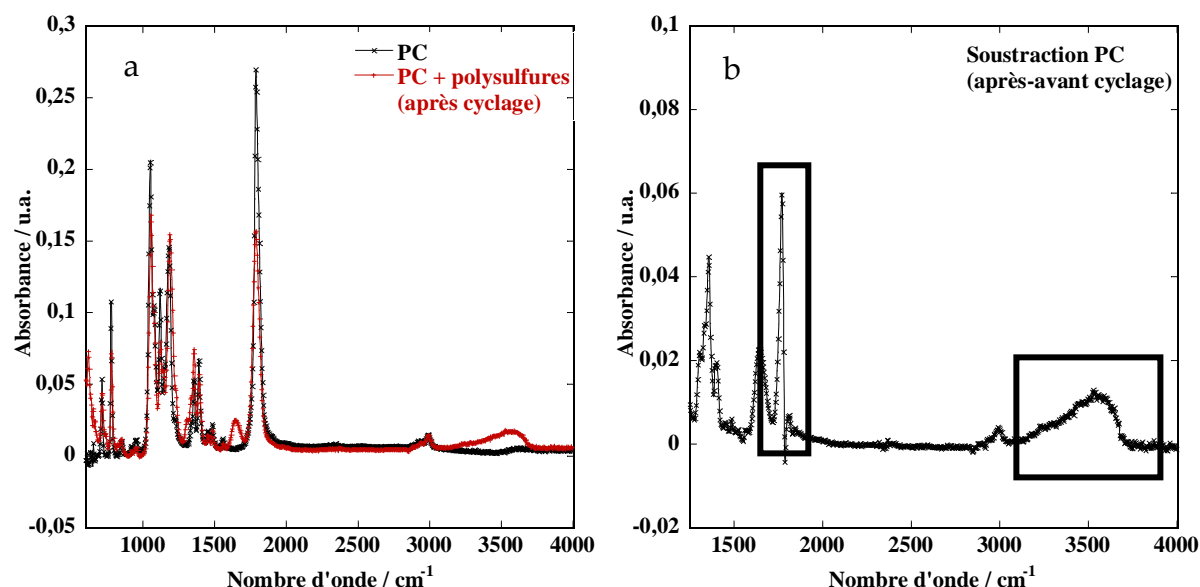


Figure 3-3. A gauche (a): spectres IR du carbonate de propylène (PC), avant et après cyclage (une décharge jusqu'à 1,5 V, à C/100 et 20°C, contre électrode de soufre (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm)). Les échantillons ont été analysés sur cristal de KBr par spectroscopie d'absorption IR en mode ATR. L'acquisition des spectres a été réalisée sur un spectromètre FTIR Vertex 70 Bruker, entre 600 et 4000 cm⁻¹, sur une moyenne de 12 scans. A droite (b): soustraction, sur le spectre IR du PC après cyclage, du spectre IR du PC avant cyclage, permettant de visualiser l'évolution des bandes.

Dans ce cas au contraire, nous constatons un changement du spectre IR du PC avant et après cyclage. En effet, la bande caractéristique du groupement carbonyle s'élargit (1770 cm⁻¹), tandis que deux nouvelles bandes significatives apparaissent, autour de 1643 et 3560 cm⁻¹. D'autres bandes d'absorption IR sont également modifiées en dessous de 1500 cm⁻¹, comme en témoigne la Figure 3-3-b. Par conséquent, nous mettons ainsi en évidence une possible réactivité de la fonction carbonyle du PC, et plus généralement des carbonates, lorsqu'en présence de polysulfures de lithium produits par voie électrochimique. L'attribution des bandes IR nouvellement créées n'a pas été clairement réalisée, mais la présence de fonctions anhydrides peut être suspectée. Des études sont toujours en cours, afin d'affiner notre compréhension des modifications observées sur ces spectres.

La réactivité des carbonates vis-à-vis des polysulfures de lithium n'est probablement pas la seule problématique liée à l'utilisation de cette famille de solvants en combinaison d'une électrode de soufre. En effet, une autre explication probable de cette incompatibilité polysulfures/carbonates pourrait être liée à la faible solubilité des polysulfures de lithium dans ce type de solvant. Rauh *et al.* rapportent une solubilité très faible des polysulfures de lithium dans le PC.¹⁸⁰ Il est donc possible que

ces espèces précipitent rapidement lors de la décharge, entraînant la passivation rapide de l'électrode positive, et l'utilisation incomplète (et même infime) de la matière active.

Nous nous sommes donc intéressés à la solubilité des espèces soufrées dans les carbonates, et nous l'avons comparée avec celle obtenue dans les solvants éthers, communément employés dans les accumulateurs Li/S. Nous avons préparé des électrolytes contenant des polysulfures de lithium, de compositions:

1. LiPF_6 1 mol.L⁻¹ + Li_2S_6 0,5 mol.L⁻¹ + EC/PC/DMC 20/20/60 en volume
2. LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + Li_2S_6 0,5 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50 en volume

Une photographie des électrolytes ainsi obtenus est présentée sur la Figure 3-4. Ces images permettent effectivement de mettre en évidence la différence de solubilité notoire des polysulfures de lithium dans ces deux familles de solvant.

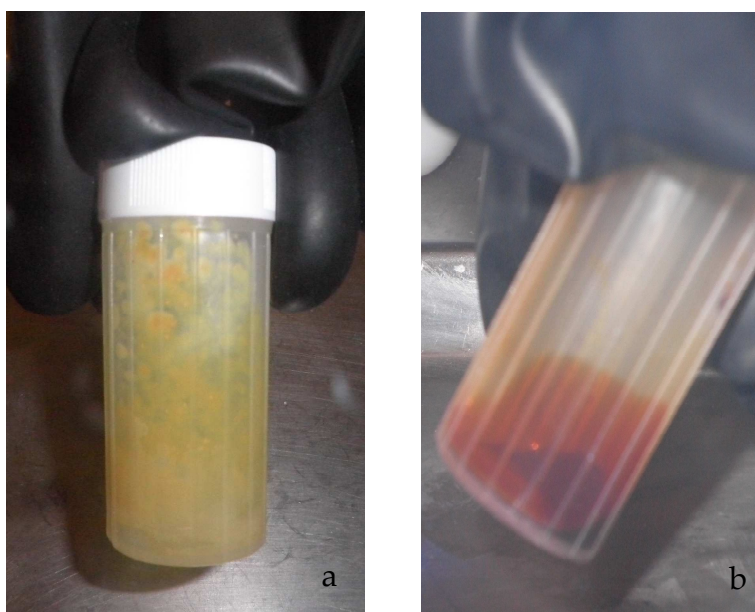


Figure 3-4. Photographies des mélanges obtenus entre les polysulfures de lithium et les deux familles d'électrolytes. A gauche (a), mélange polysulfures/carbonates (LiPF_6 1 mol.L⁻¹ + EC/PC/DMC 20/20/60, Novolyte, Battery grade, en mélange à 50/50 avec une solution de Li_2S_6 1 mol.L⁻¹ + TEGDME). A droite (b), mélange polysulfures/éthers (LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + Li_2S_6 0,5 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50).

Sur la photographie (a) est présenté un électrolyte à base de carbonates. Le mélange est visuellement inhomogène, et une quantité notable d'espèces a précipité. En revanche, la figure (b) présente un électrolyte à base d'éthers, dont l'aspect homogène et limpide est évident. En conclusion, il est fort probable que la solubilité de la matière active soit trop faible dans les solvants de type carbonate, et que les intermédiaires précipitent rapidement au cours de la décharge, entraînant plusieurs problèmes:

- Isolants électroniques, les polysulfures de lithium peuvent être responsables de la passivation rapide de l'électrode positive, et du faible pourcentage d'utilisation du soufre.
- Les composés polysulfures peuvent précipiter loin de l'électrode (électrode positive en haut de la cellule, d'où une sédimentation possible), les rendant ensuite électrochimiquement inactifs.
- Si la matière active précipite, les réactions redox ont alors lieu à l'état solide, et deviennent très lentes du point de vue cinétique, induisant de ce fait une forte polarisation.

En outre, les polysulfures de lithium doivent peut-être nécessairement se dissoudre pour que le système Li/S fonctionne, comme rapporté par Machida *et al.*¹³¹ Il semblerait alors indispensable que ces espèces soient au moins partiellement solubles dans l'électrolyte, afin que l'accumulateur Li/S puisse fonctionner.

3.1.3 Conclusion

L'utilisation de solvants carbonates semble impossible dans les accumulateurs Li/S, puisque les performances électrochimiques de l'électrode sont alors quasi nulles. Nous pensons que cette problématique est liée à deux phénomènes: la réactivité des molécules de solvant vis-à-vis des polysulfures de lithium formés en décharge, et la solubilité trop faible de cette matière active soufrée dans ce type d'électrolyte. En effet, il semble que les carbonates se dégradent en décharge, par réaction avec la matière active formée *in situ*. Cette dernière change alors de nature chimique, et se retrouve donc probablement piégée et non électrochimiquement active, ce qui peut expliquer l'absence totale de réversibilité observée dès la première charge. De même, la solubilité des produits de décharge dans ce type de solvant semble très faible, et peut éventuellement expliquer l'irréversibilité du système si la précipitation des polysulfures de lithium est très importante. Par conséquent, ces résultats sont en désaccord avec les quelques rares publications rapportant l'utilisation possible de ces solvants carbonates pour le cyclage d'accumulateurs Li/S, mais expliquent indéniablement la raison pour laquelle de nombreux auteurs ont écarté cette famille d'électrolytes.^{81,82, 106,118,136,181,182}

Dans la suite de notre étude, les électrolytes liquides ont été préparés à partir de solvants alternatifs aux carbonates. Communément utilisés dans la littérature, les solvants de type éther ont fait l'objet d'une attention particulière, exemplifiée dans le paragraphe suivant.

3.2 Electrolytes liquides de type éther - étude du système LiTFSI - TEGDME - DIOX

Classiquement employés dans la littérature, les solvants de type éther s'imposent actuellement dans les électrolytes liquides d'accumulateurs Li/S. Plus précisément, les éthers linéaires de la famille des glymes, de formule $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n\text{-CH}_3$, ou bien les éthers cycliques, tels que le tétrahydrofurane (THF) ou le 1,3-dioxolane (DIOX), sont communément employés. En effet, selon Mikhaylik *et al.*, Rauh *et al.* ou encore Wang *et al.*, les glymes et le THF permettent d'obtenir une importante solubilité et une bonne stabilité des polysulfures de lithium en solution.^{46,61,147} Parmi les plus prometteurs, le tétraglyme ou tétraéthylène glycol diméthyléther est l'un des solvants les plus couramment utilisés.^{149,183} Cependant, ce solvant est relativement visqueux ($\eta = 4,05$ cP). Il est donc souvent utilisé en mélange avec un co-solvant moins visqueux, tel que le diméthoxyéthane (DME, $\eta = 0,455$ cP) ou le 1,3-dioxolane (DIOX, $\eta = 0,58$ cP). Notre choix s'est porté vers l'utilisation de DIOX, puisque ce dernier permet, comme proposé par Aurbach *et al.*, d'améliorer en parallèle la morphologie de l'électrode négative de lithium métal.^{80,147} En effet, le DIOX se décompose en surface de l'électrode négative, et forme une couche de passivation stable et élastique, qui permet d'augmenter la cyclabilité des accumulateurs au lithium métal.

Le sel de lithium LiTFSI a été sélectionné pour ses caractéristiques prometteuses: une bonne conductivité ionique dans les éthers (bonne dissociation), une bonne stabilité thermique, chimique et électrochimique (pas de corrosion de l'aluminium en dessous de 3 V *vs.* Li⁺/Li), et l'absence d'hydrolyse en présence d'eau. Partant de ce mélange, nous avons ensuite cherché à déterminer l'optimum de composition du système ternaire LiTFSI/TEGDME/DIOX, afin d'obtenir une réponse électrochimique performante en termes de conductivité ionique, capacité de décharge, tenue en cyclage et autodécharge. Plus exactement, nous avons modulé la composition en sel de lithium et les proportions respectives des solvants, afin d'améliorer le système, mais également de comprendre davantage les rôles et intérêts de chacun des composants. Les résultats de cette étude sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2.1 Compatibilité des solvants de type éther vis-à-vis de l'électrode négative de lithium métal

Nous avons tout d'abord cherché à évaluer la compatibilité de l'électrode de lithium métal vis-à-vis de ces solvants moins conventionnels. Nous souhaitons nous affranchir de la question portant sur la réactivité lithium métal/éthers, qui peut poser des problèmes si celle-ci n'est pas maîtrisée. En effet, la plupart des solvants

organiques sont instables vis-à-vis du lithium métal, et se décomposent en surface de l'électrode négative (de même que le sel de lithium), pour former une SEI (ou interphase, cf. section 1.2.3.3). Plusieurs critères doivent être remplis par cette SEI pour que celle-ci soit satisfaisante. Tout d'abord, la couche de passivation doit être conductrice ionique, de manière à laisser passer les ions lithium et à ne pas limiter, *via* le transport de matière, les réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. De plus, elle doit permettre de protéger ultérieurement l'électrode négative vis-à-vis de l'électrolyte, de telle sorte que le lithium métal ne réagisse pas en continu avec celui-ci. A défaut, la croissance de la couche de passivation peut être infinie, l'électrode de lithium est progressivement consommée, et la résistance de la SEI augmente, ce qui entraîne une dégradation des performances électrochimiques.

Pour étudier cette couche de passivation, une étude de l'électrode négative, en contact avec différents électrolytes, a été réalisée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Nous souhaitions étudier les différences entre solvants de types carbonate et éther, et nous assurer du caractère non bloquant de l'électrode négative au contact de ces électrolytes alternatifs. Pour ce faire, des piles boutons symétriques lithium/électrolyte/lithium ont été préparées à partir de différentes compositions d'électrolytes. Puis, l'impédance de ces cellules a été mesurée, et les résultats obtenus sont présentés sur les Figure 3-5 (à t_0) et Figure 3-6 (à $t_0 + 15$ jours).

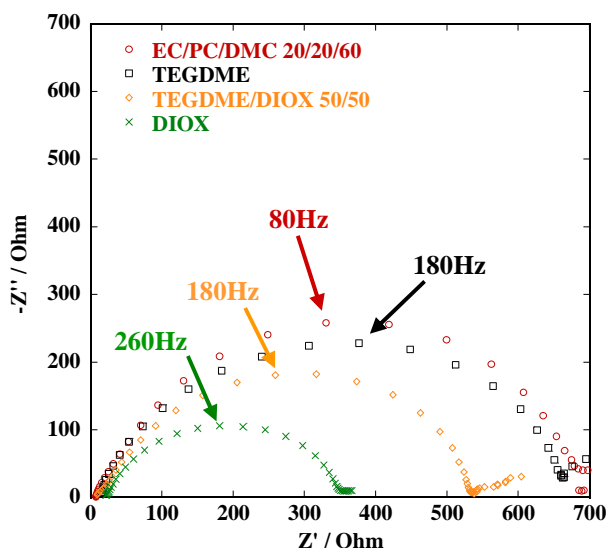


Figure 3-5. Comparaison des diagrammes de Nyquist de systèmes symétriques Li métal/électrolyte/Li métal, préparés en piles boutons à partir de différentes compositions d'électrolytes liquides. LiPF_6 dissous à 1 mol.L^{-1} a été utilisé pour l'électrolyte EC/PC/DMC, tandis que LiTFSI dissous à 1 mol.L^{-1} a été employé pour les électrolytes de type éther. Les mesures de SIE ont été réalisées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de $\pm 5 \text{ mV}$ autour d'un potentiel de 0 V (la cellule étant symétrique). Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure.

Tous les diagrammes de Nyquist présentent la même allure, à savoir un unique demi-cercle aplati. Ce demi-cercle peut être décomposé en une contribution de la couche de passivation (haute fréquence) et une contribution du transfert de charge (basse fréquence).^{34,144} En ce qui concerne le transfert de charge, celui-ci est relativement facile sur l'électrode de lithium métal, et la résistance associée est faible. Par conséquent, le demi-cercle n'est que très rarement visible sur ce matériau d'électrode négative. Le demi-cercle peut donc être assimilé à la réponse du film de passivation, dont la résistance est caractéristique de la composition chimique et de l'épaisseur de la SEI. Il peut lui-même être décomposé en plusieurs demi-cercles, comme rapporté par Aurbach *et al.*, qui permettent de traduire le caractère multicouche de cette interphase.¹⁴⁴ Cependant, nous ne sommes pas rentrés dans le détail de cette passivation, et avons plutôt souhaité comparer, de manière qualitative, les différences de résistances associées à ces demi-cercles, en fonction des solvants d'électrolyte.

Ce premier graphique permet de conclure que la résistance et la capacité du demi-cercle ne sont pas profondément modifiées par la composition en solvants de l'électrolyte, à géométrie (mêmes surfaces d'électrodes), quantités d'électrolyte et temps de repos avant mesure identiques. Ceci nous indique donc que la couche de passivation induite par les éthers présente des propriétés adaptées: caractère non bloquant, film peu résistif. De plus, le transfert de charge ne semble pas être limité par la présence de ce film de passivation.

Le passage d'une composition à une autre induit tout de même des changements de la SEI.^{144,185} En particulier, le DIOX semble permettre d'améliorer l'interphase lithium métal/électrolyte, puisque la résistance associée à ce demi-cercle est diminuée de moitié par rapport aux autres mélanges. Cette diminution est vraisemblablement en lien avec les modifications de la composition du film de passivation, rapportées dans la littérature.^{80,184,185}

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de cette couche de passivation dans le temps, ce qui nous a permis d'avoir une indication sur la stabilité, à long terme, de l'électrode négative vis-à-vis de l'électrolyte. Ainsi, l'évolution de l'impédance de ces systèmes symétriques (au repos) a été mesurée pendant 15 jours (une mesure tous les jours). Les résultats obtenus sont comparés sur la Figure 3-6.

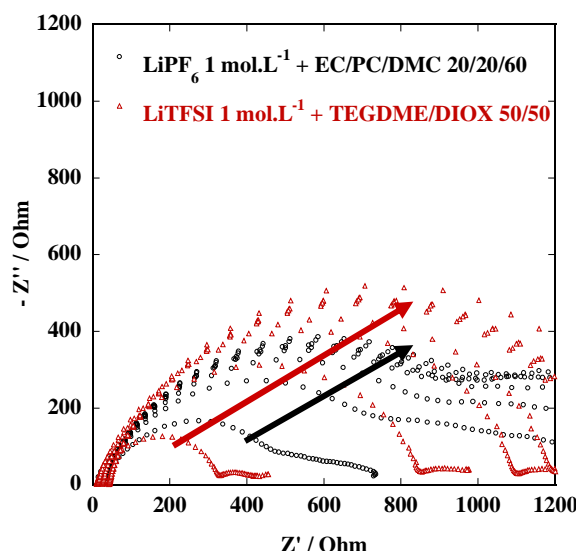


Figure 3-6. Evolution dans le temps (sur 15 jours, une mesure par jour, représentation des mesures à $t=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11, 13$ et 15 jours) des diagrammes de Nyquist de systèmes symétriques Li métal/électrolyte/Li métal, en fonction de la composition de l'électrolyte. Les mesures de SIE ont été réalisées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de ± 5 mV autour d'un potentiel de 0 V (la cellule étant symétrique).

Que l'électrolyte soit préparé à base de carbonates ou d'éthers, le comportement de la SEI dans le temps est similaire. Plus exactement, la résistance du demi-cercle aplati augmente au cours des premiers jours (pendant 7 jours environ) puis se stabilise après une semaine. Pendant ce temps, la résistance du demi-cercle est doublée, voire quadruplée. Cependant, cette évolution est conforme aux données de la littérature.¹⁴⁴ En outre, elle indique bien une stabilisation de l'interphase après quelques jours, et donc un effet protecteur de ce film. Par conséquent, l'utilisation de solvants de type éther, en présence de LiTFSI, ne paraît pas modifier profondément le comportement de l'électrode négative de lithium métal en électrolyte organique, et ne semble donc pas présenter de contre-indication.

3.2.2 Fenêtres de stabilité électrochimique du TEGDME et du DIOX

Il est important de connaître les fenêtres de stabilité électrochimique des solvants employés, afin de valider leur utilisation dans le domaine de potentiel du système, et de détecter d'éventuelles corrosions ou réactions parasites pouvant dégrader le système. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 3-7.

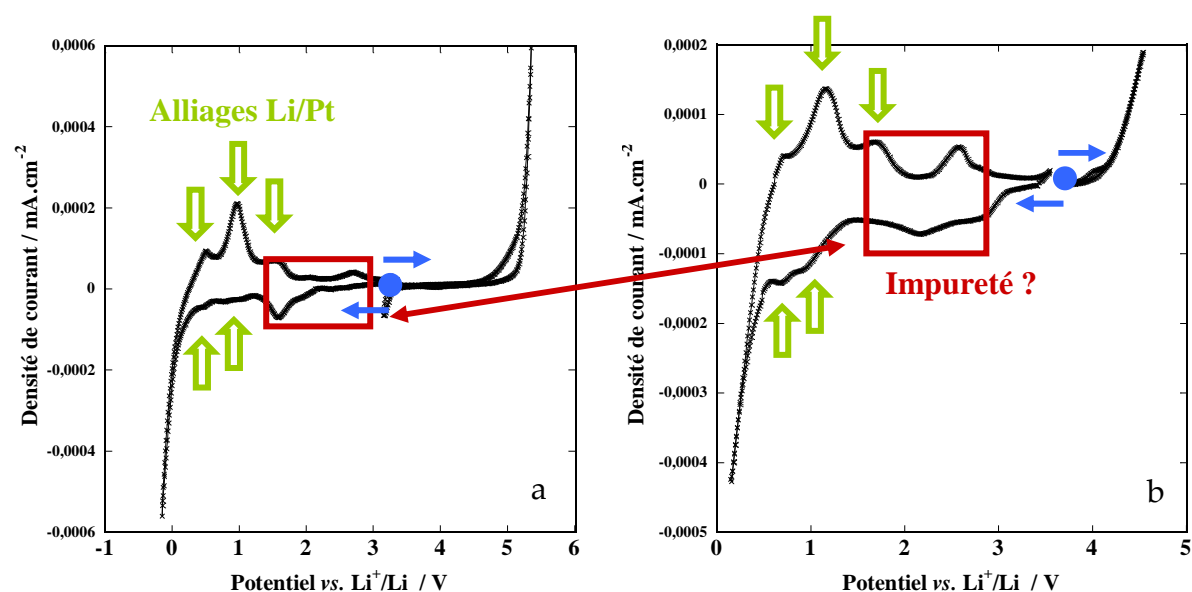


Figure 3-7. Fenêtres de stabilité des électrolytes à base de LiTFSI, TEGDME et DIOX, déterminées par voltammétrie cyclique sur électrode de platine (Pt) en montage 3-électrodes (Travail: disque de Pt de Ø5 mm, Contre: fil de Pt, Référence: fil d'argent baignant dans une solution de LiTFSI 0,2 ou 1 mol.L⁻¹ + AgNO₃ 0,01 mol.L⁻¹ + acétonitrile). A gauche (a), solution de travail de TEGDME + LiTFSI 1 mol.L⁻¹. A droite (b), solution de travail de DIOX + LiTFSI 0,2 mol.L⁻¹. Les voltammétries cycliques ont été réalisées avec un balayage en potentiel de 10 mV.s⁻¹, à l'aide d'un Autolab® (Metrohm, PGSTAT302N).

Le mur d'oxydation du TEGDME débute vers 4,7 V *vs.* Li⁺/Li ($i > 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$) sur platine. Cette oxydation est associée à la dégradation de la fonction éther, en accord avec les données de la littérature.¹⁸⁶ En réduction, la stabilité du TEGDME est difficile à évaluer, du fait de la réduction du lithium sur l'électrode de platine (formation d'alliages Pt/Li, cf. flèches vertes).¹⁸⁷ Nous ne détectons pas, avant cette réduction du lithium, l'apparition d'un courant associé à la réduction du TEGDME. En outre, le rendement coulombique oxydation/réduction est proche de 1. Nous pouvons donc estimer qu'il n'y avait pas de réduction significative du solvant sur platine dans cette gamme de potentiel ($E > 0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$).

Concernant le DIOX, sa fenêtre de stabilité est plus réduite, avec une oxydation qui débute vers 3,9 *vs.* Li⁺/Li ($i > 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$). De plus, son oxydation induit la formation de polydioxolane (électrodes prises en masse dans le polymère en fin de mesure). Comme pour le TEGDME, la stabilité en réduction du DIOX est difficile à évaluer, du fait de la réduction du lithium. En revanche, le rendement coulombique est, dans ce cas, très différent de 1 (*i.e.* 0,5), et nous indique que le courant mesuré en réduction correspond à la formation d'alliages Pt/Li mais également à la réduction du DIOX.

Sur ces voltammogrammes, des pics vers 1,5 V *vs.* Li⁺/Li pour le TEGDME, et 2-3 V *vs.* Li⁺/Li pour le DIOX, sont également visibles, vraisemblablement liés à la présence d'impuretés dans ces solutions. Toutefois, les faibles amplitudes en courant de ces

pics ont permis d'estimer les concentrations de ces impuretés comme étant inférieures à 10^{-3} mol.L⁻¹.

Au final, nous avons pu valider l'utilisation de TEGDME et de DIOX dans la fenêtre de cyclage de l'accumulateur Li/S, *i.e.* entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li. Nous avons ensuite cherché à déterminer la composition en TEGDME/DIOX optimale, *via* des mesures de conductivité ionique et des études en cyclage galvanostatique.

3.2.3 Optimisation du rapport TEGDME/DIOX

Combinant l'effet solvantant et inerte du TEGDME (pas de précipitation ni de réaction chimique des polysulfures de lithium avec les éthers linéaires), avec la faible viscosité du DIOX, nous avons cherché à déterminer la composition optimale en solvants, permettant d'obtenir des performances électrochimiques maximales. Le DIOX ayant également un effet sur la passivation du lithium métal,^{80,153} et donc sur la tenue en cyclage, nous avons, en plus, cherché à évaluer l'efficacité coulombique et la cyclabilité des accumulateurs Li/S.

Les mesures de conductivité ionique des électrolytes, préparés à partir de différents rapports en TEGDME/DIOX, ont été réalisées en cellules 2-électrodes de platine platiné. Des diagrammes ont été enregistrés tous les 5°C, entre 0 et 50°C (cycles 20°C → 50°C → 0°C → 20°C). Ceux-ci sont présentés sur la Figure 3-8 en fonction de la température.

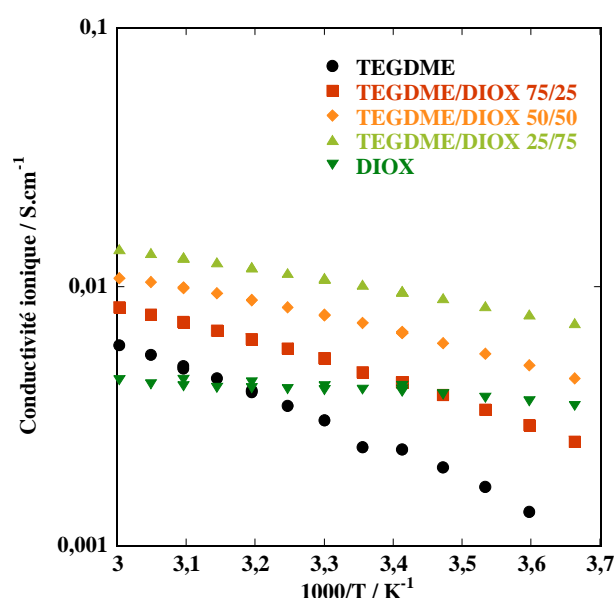


Figure 3-8. Tracé, en coordonnées d'Arrhenius, de l'évolution des conductivités ioniques (échelle logarithmique) en fonction de la température et de la composition de l'électrolyte en TEGDME/DIOX (LiTFSI 1 mol.L⁻¹). Les mesures ont été réalisées entre 0 et 50°C, à l'aide d'un impédancemètre (Hewlett Packard 4192A), couplé à une enceinte climatique automatisée (Vötsch VTM 4004).

Comme décrit dans la littérature, l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température suit, pour les électrolytes liquides, la loi VTF (Vogel, Tamman, Fulcher) suivante:^{188,189,*}

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right)$$

Avec:

σ_0 = facteur pré-exponentiel ($\text{S.m}^{-1}.\text{K}^{1/2}$)

B = pseudo énergie d'activation (J.mol^{-1})

T = température

T_0 = température idéale de transition vitreuse (K)

La conductivité est le produit du nombre de porteurs de charge par leur mobilité. Deux propriétés des solvants influencent ces propriétés de conduction: leur viscosité (fixant la mobilité des ions), et leur capacité à dissocier les ions. Cette dernière va être favorisée dans les solvants à forte constante diélectrique et/ou à fort nombre donneur (capacité à solvater les cations) ou accepteur (capacité à solvater les anions). Le TEGDME possède une constante diélectrique légèrement supérieure à celle du dioxolane, avec respectivement $\epsilon_r = 7,9$ et $7,1$, de même qu'un pouvoir de solvation vis-à-vis du cation Li^+ supérieur. En effet, il a été montré que le poly(oxyde d'éthylène) (qui reprend le motif de répétition du TEGDME) est plus solvatant que le polydioxolane.¹⁹⁰ De plus, le nombre d'oxygène solvatant par molécule de solvant influence notablement la solvation du cation Li^+ . La structure glyme est ainsi très favorable pour la solvation des ions lithium.¹⁹¹ En contrepartie, le TEGDME est beaucoup plus visqueux que le DIOX, avec respectivement $\eta = 4,05$ et $0,58 \text{ mPa.s}^{-1}$.

En accord avec la littérature,^{149,147} l'ajout de DIOX dans les électrolytes à base de TEGDME permet d'améliorer la conductivité ionique de ces derniers, en diminuant notablement leur viscosité. Le rapport TEGDME/DIOX diminuant, la conductivité augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) pour une composition en TEGDME/DIOX à 25/75 en volume. En revanche, pour des teneurs en DIOX plus importantes, la conductivité des électrolytes chute (*i.e.* conductivité de $4.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ seulement à 25°C , lorsque le DIOX est utilisé pur), et

* Cette relation empirique a été développée par Vogel, Tamman et Fulcher en 1959, pour décrire la viscosité des liquides surfondus. La notion de volume libre a été ensuite introduite par Cohen *et al.* La mobilité des ions n'est pas un processus activé, mais résulte de la distribution du volume libre permettant cette mobilité. La température de transition vitreuse, T_0 , correspond à la température pour laquelle le volume libre disparaît. Non mesurable expérimentalement, elle est associée à la température de transition vitreuse de manière empirique, par des relations telles que:

$$T_0 = T_g \text{ ou } T_0 = T_g - 10\text{K.}$$

l'utilisation de DIOX seul ne semble pas satisfaisante. Comme mentionné ci-dessus, le DIOX est moins solvant vis-à-vis du cation lithium, et la dissociation de LiTFSI est plus faible par rapport à celle obtenue dans le TEGDME. En outre, contrairement à ce qui est généralement observé en milieu électrolyte liquide, la conductivité de l'électrolyte LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + DIOX est peu activée par la température. Ceci peut sans doute s'expliquer par la faible viscosité du solvant (barrière énergétique liée à la mobilité des ions faible), d'où une activation en température peu importante.

En parallèle, nous avons également étudié les performances électrochimiques du système complet en fonction du rapport TEGDME/DIOX. Celles-ci sont présentées sur la Figure 3-9.

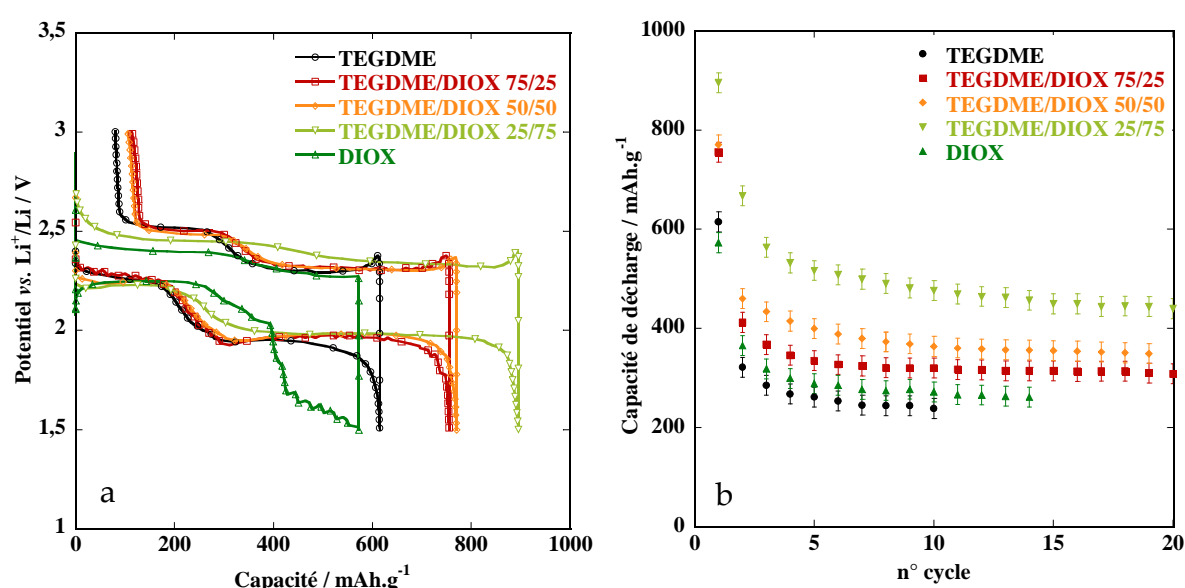


Figure 3-9. Performances électrochimiques (profil du premier cycle de charge/décharge à gauche (a), tenue en cyclage à droite (b)) d'accumulateurs Li/S, cyclés dans différents électrolytes de type éther, préparés à base de TEGDME, DIOX et LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ (E⁺: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm, et cyclage à C/10, 20°C dans 150 μL d'électrolyte).

Tout comme pour la conductivité ionique, la capacité de première décharge est améliorée par ajout de DIOX dans l'électrolyte, et ce jusqu'à 75% en volume. La capacité de décharge passe de 600 mAh.gs⁻¹ pour le TEGDME pur, à 900 mAh.gs⁻¹ pour un mélange TEGDME/DIOX à 25/75. L'amélioration peut directement être liée à l'augmentation de la conductivité ionique, qui permet de réduire la polarisation du système. Cependant, nous ne visualisons pas de différence sur les profils de décharge. Il peut également y avoir un effet lié à l'amélioration de la passivation du lithium métal par le DIOX, qui permettrait une protection plus efficace de l'électrode de lithium vis-à-vis des polysulfures de lithium dissous (diminution de l'autodécharge, limitation du processus de navette), mais celui-ci reste difficile à quantifier. L'augmentation de la capacité de décharge par ajout de DIOX peut être induite par une diminution de la viscosité de l'électrolyte, permettant une diffusion plus facile des polysulfures dans la porosité de l'électrode positive. Ainsi, cette

diffusion facilitée permet sans doute d'augmenter la surface de l'électrode accessible aux polysulfures, et ainsi la capacité de décharge (dépôt de polysulfures plus homogène dans le volume de l'électrode). Comme pour la conductivité ionique, un optimum des performances est obtenu pour un rapport en TEGDME/DIOX de 25/75. Lorsque l'électrolyte ne contient que du DIOX, la capacité de décharge chute en dessous de 600 mAh.g^{-1} . Cette dégradation ne nous semble pas uniquement liée à la diminution de la conductivité ionique, puisque l'allure du profil de potentiel en décharge est également modifiée. Cette dégradation des performances électrochimiques, liée à l'ajout d'une quantité trop importante de DIOX, fait l'objet d'un paragraphe plus détaillé dans la suite.

Une étude plus fine d'optimisation de la composition en TEGDME/DIOX a été réalisée, en faisant varier ce rapport entre 30/70 et 5/95. Des capacités de premières décharges plus importantes ont pu être obtenues pour les compositions 20/80 et 15/85 (respectivement de 950 et 1020 mAh.g^{-1} , contre 900 mAh.g^{-1} pour le mélange 25/75). Cependant, la tenue en cyclage des accumulateurs s'est vue dégradée pour ces compositions, puisque seuls 370 et 430 mAh.g^{-1} étaient obtenus après 10 cycles (contre 480 mAh.g^{-1} pour le mélange 25/75, effet du mécanisme navette qui augmente ?). En parallèle, les compositions 30/70 et 10/90 offraient des capacités plus faibles par rapport au mélange 25/75, et n'ont donc pas été retenues (respectivement 800 et 820 mAh.g^{-1} obtenus pour ces mélanges). En conclusion, nous avons retenu un rapport optimal de TEGDME/DIOX à 25/75 en volume.

Nous expliquons, dans le paragraphe suivant, les problèmes rencontrés lors de l'utilisation d'une quantité trop importante de DIOX dans les électrolytes liquides.

3.2.4 Problématique liée à l'utilisation du DIOX

Nous avons pu mettre en évidence, dans la section 3.2.3, la nécessité d'optimiser la teneur en DIOX des électrolytes liquides, puisqu'une teneur trop importante de ce solvant entraîne une dégradation importante de la réponse électrochimique des accumulateurs. Nous tentons, dans cette section, de dégager les raisons possibles de ces dégradations.

3.2.4.1 Dégradation des performances électrochimiques

En plus d'une diminution importante de la conductivité ionique de l'électrolyte, nous avons également observé une dégradation des performances électrochimiques, en termes de capacité de première décharge et d'efficacité coulombique, lorsque le taux de DIOX devient trop important ($\% \text{DIOX} \geq 90\%$). La Figure 3-10 permet d'illustrer ces résultats.

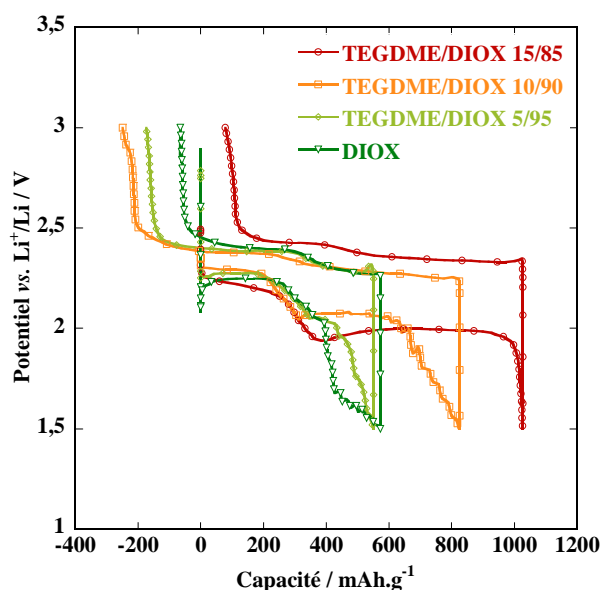


Figure 3-10. Profil du premier cycle de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, cyclés dans différents électrolytes de type éther riches en DIOX (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm , et cyclage à C/10, 20°C dans 150 μL d'électrolyte - LiTFSI à 1 mol.L^{-1}).

En effet, la capacité de décharge diminue progressivement lorsque le taux de DIOX augmente. Au passage, nous pouvons noter la modification du profil de décharge, et plus précisément la disparition du second plateau. De plus, la courbe de potentiel présente des oscillations en fin de décharge, qui ne sont pas visibles pour les électrolytes plus riches en TEGDME (dès 25% en volume de TEGDME). Enfin, nous constatons la mise en place (partielle) du mécanisme de navette redox, traduite par l'apparition d'un plateau plus ou moins long aux environs de 2,4 V *vs.* Li⁺/Li, et qui entraîne une diminution importante de l'efficacité coulombique. En pratique, pour le premier cycle, l'efficacité est d'environ 100% pour le mélange 25/75, et chute à 76% pour l'électrolyte 5/95.

Pour expliquer la quasi-disparition du second plateau de décharge, pour une concentration en TEGDME < 15%, nous pouvons mettre en cause le caractère faiblement solvantant du DIOX par rapport à celui du TEGDME. En effet, le second plateau s'avère être lié à la production de polysulfures de lithium à chaînes courtes. Or, les différentes publications sur le sujet s'accordent à dire que ces espèces sont moins solubles dans les éthers que les espèces à chaînes longues, et peuvent donc précipiter.^{51,59,113} En remplaçant le TEGDME par du DIOX, la viscosité du milieu est certes diminuée, mais la solvation des sels de lithium l'est également. Il est probable que les polysulfures à chaînes courtes aient alors tendance à précipiter plus rapidement, et entraînent l'arrêt prématuré de la décharge par passivation de l'électrode. A l'extrême, lorsque le DIOX est utilisé seul, ces polysulfures sont probablement trop peu solubles, et précipitent dès le début du second plateau de décharge, qui n'est alors plus observé.

Concernant la diminution de l'efficacité coulombique, celle-ci est facilement explicable par la faible viscosité du DIOX, qui facilite la diffusion des espèces et donc la mise en place, même partielle, du mécanisme de navette redox.

Enfin, nous nous sommes également intéressés aux oscillations visibles sur le profil de potentiel en fin de décharge. Il s'est avéré que la période des oscillations correspondait plus ou moins à la période de régulation en température de la pièce, dans laquelle les tests de cyclage avaient été menés. Ainsi, ces oscillations nous ont fait penser à des diminutions puis augmentations des surtensions de l'accumulateur, reliées à l'évolution de la viscosité de l'électrolyte (du fait de l'instabilité en température de la pièce).

Ce comportement a pu être observé, au cours de nos expériences, pour d'autres systèmes visqueux, tel qu'un électrolyte à base de sulfone d'éthyle et de méthyle, solvant solide à température ambiante, ou pour un électrolyte impliquant une concentration importante en sel de lithium ($\text{LiTFSI } 5 \text{ mol.L}^{-1} + \text{TEGDME/DIOX } 50/50$). Par conséquent, la polymérisation du DIOX a été suspectée, et les fluctuations ont été expliquées par une viscosité trop importante de l'électrolyte (observables en fin de décharge lorsque les espèces soufrées commencent à précipiter).¹⁵³ La section suivante présente les travaux ayant permis de mettre en évidence cette polymérisation.

3.2.4.2 Mise en évidence de la polymérisation du DIOX

Afin de mettre en évidence la présence de polydioxolane dans l'électrolyte en cyclage, des accumulateurs Li/S 2-électrodes ont été préparés à partir d'un électrolyte contenant du DIOX pur, puis déchargés jusqu'à 1,5 V *vs.* Li^+/Li , à régime lent (C/100), et à température ambiante. Ces accumulateurs ont ensuite été ouverts, et l'électrolyte liquide a été récupéré (séparateurs prélevés et trempés dans du tétrahydrofurane (THF, grade HPLC, filtré à 45 μm sur filtre PTFE)). La solution de THF a ensuite été analysée par chromatographie d'exclusion stérique (ou gel permeation chromatography, GPC Waters, colonne Styragel, détecteur à variation d'indice de réfraction, flux d'éluant constant de THF à 1 mL.min^{-1}). Le chromatogramme correspondant à l'analyse d'un électrolyte DIOX + $\text{LiTFSI } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est présenté sur la Figure 3-11.

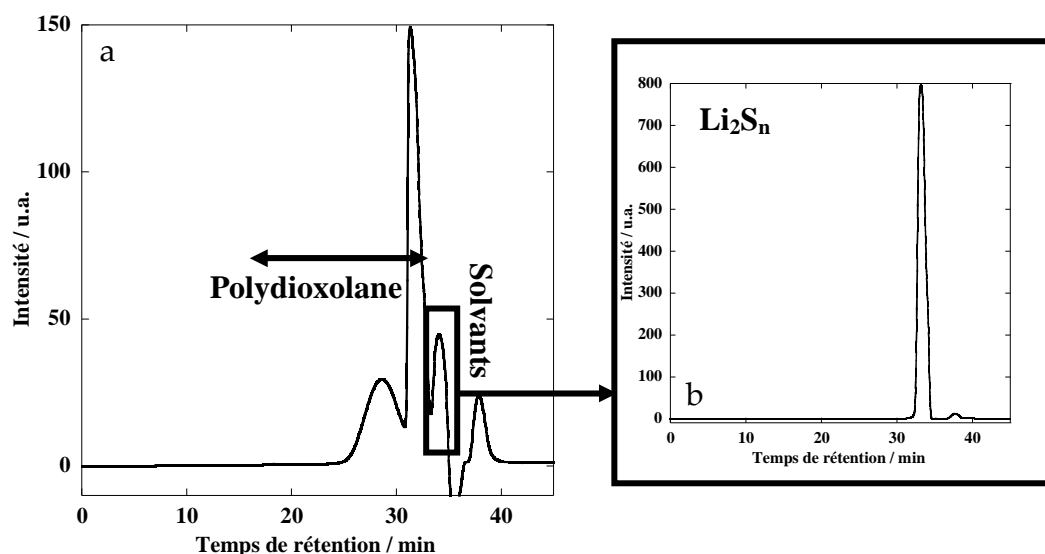


Figure 3-11. Sur la gauche (a), chromatogramme obtenu par analyse GPC (appareillage Waters, colonne Styragel, détecteur à indice de réfraction, éluant THF circulant à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) d'un électrolyte liquide de LiTFSI $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + DIOX, après cyclage (1 décharge, 20°C , C/100, lithium métal contre soufre). Sur la droite (b), chromatogramme obtenu par analyse GPC d'un mélange de polysulfures de lithium, synthétisé par voie chimique dans du TEGDME.

Le chromatogramme (a) permet de mettre en évidence plusieurs pics. Le signal des solvants, lié à la présence de DIOX et de THF, est visible autour de 36-38 minutes. Le pic visible autour de 34 minutes a pu être attribué à la présence de polysulfures de lithium (Figure 3-11-b), de masses molaires supérieures au THF. Enfin, les deux pics, visibles pour des temps de rétention inférieurs à 33 minutes, sont nécessairement liés à la présence de polymère en solution. Nous confirmons ainsi, par cette analyse GPC, la polymérisation du DIOX en cyclage.

La composition des électrolytes à base de DIOX, en mélange avec du TEGDME, a également été analysée par GPC après cyclage, et le chromatogramme correspondant est présenté sur la Figure 3-12. De même que pour le DIOX pur, les pics détectés aux temps de rétention les plus grands sont liés à la présence de solvants (DIOX, TEGDME et THF), et de polysulfures de lithium. La présence de polydioxolane est une nouvelle fois détectée, mais pour des temps de rétention compris cette fois entre 30 et 33 minutes. Ce décalage de temps indique que les masses molaires des polymères détectés ne sont pas identiques avec ou sans TEGDME. Les masses sont donc plus élevées lorsque la polymérisation a lieu dans le DIOX pur, milieu plus concentré en monomère.

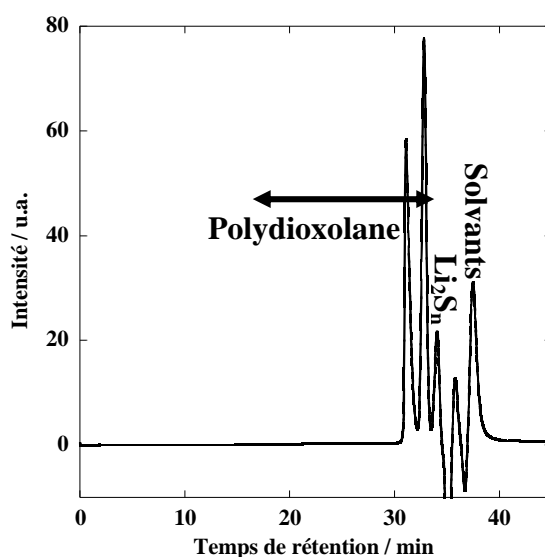


Figure 3-12. Chromatogramme obtenu par analyse GPC (appareillage Waters, colonne Styragel, détecteur à indice de réfraction, éluant THF circulant à 1 mL.min⁻¹) d'un électrolyte liquide de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX à 25/75, après cyclage (1 décharge, 20°C, C/100, lithium métal contre soufre).

Dans le cadre d'une approche qualitative, nous pouvons comparer les temps de rétention obtenus pour les polymères détectés, à ceux obtenus pour des polystyrènes étalons de masses molaires connues (échantillons analysés dans les mêmes conditions: éluant, flux d'éluant, colonne). Dans les deux cas, les masses molaires des polydioxolanes sont relativement faibles.

Pour le DIOX pur:

25 < temps de rétention < 33 minutes d'où:

1 000 g.mol⁻¹ < M_w < 30 000 g.mol⁻¹ en équivalent polystyrène

Pour le DIOX en mélange avec du TEGDME:

30 < temps de rétention < 33 minutes d'où:

1 000 g.mol⁻¹ < M_w < 2 000 g.mol⁻¹ en équivalent polystyrène

L'identification du (ou des) mécanisme(s) de polymérisation s'est avérée délicate. En effet, le DIOX est connu pour polymériser par voie cationique, donc en présence de traces d'acide (Brønsted ou Lewis par exemple).¹⁹² Nous avons donc tout d'abord pensé à une polymérisation liée à la présence de traces résiduelles d'acide HTFSI (acide (bis)trifluorométhane sulfonate imidure), provenant de la synthèse du sel de lithium.¹⁹³ Nous avons donc réitéré nos analyses en remplaçant le sel de LiTFSI par du LiClO₄ (perchlorate de lithium, Aldrich, anhydre, 99,99%, grade batterie), également soluble dans les éthers, et n'étant pas synthétisé à partir de précurseurs acides (traces de chlorures et de perchlorates éventuellement). Cependant, même en l'absence de traces d'acide, nous avons pu détecter, après cyclage, la présence de polymère dans l'électrolyte. Par conséquent, ceci nous permet de conclure que la

formation de polydioxolane n'est pas simplement due à la présence d'impuretés acides HTFSI.

Selon un autre mécanisme discuté par Aurbach *et al.*,¹⁵³ le DIOX pourrait polymériser suivant un mécanisme d'attaque nucléophile par les alkoxydes de lithium, formés lors de la décomposition du DIOX en contact avec le lithium métal. Cependant, ce mécanisme est en désaccord avec les résultats de Ishizone *et al.*, et de nombreux autres auteurs, qui déclarent que la polymérisation du DIOX par voie nucléophile est impossible. En effet, le DIOX est justement utilisé comme groupement protecteur contre les attaques nucléophiles et basiques.¹⁹⁴ La polymérisation du DIOX est également rapportée, dans la littérature, par voie électrochimique en présence de LiAsF₆, à un potentiel d'oxydation supérieur à 3 V *vs.* Li⁺/Li.¹⁹⁵ Cependant, dans notre cas, la présence de polydioxolane a été détectée avant même la première charge (donc avant un passage à 3 V *vs.* Li⁺/Li). Concernant la polymérisation radicalaire, celle-ci est difficile, et nécessite des radicaux fortement oxydants. Ainsi, Yang *et al.* rapportent la polymérisation du DIOX par voie radicalaire en présence de perfluorodibenzoylperoxyde.¹⁹⁶

Au final, nous ne sommes pas parvenus à déterminer précisément le mécanisme responsable de cette polymérisation. Cependant, nous pensons qu'il peut s'agir de plusieurs phénomènes combinés. Tout d'abord, concernant l'électrolyte à base de LiTFSI, celui-ci a également polymérisé dans son flacon, donc sans cyclage électrochimique. Par conséquent, nous avons attribué la formation de polydioxolane à la présence résiduelle de HTFSI, et à une polymérisation par voie cationique. En revanche, ce phénomène de polymérisation avant cyclage n'a pas été observé pour le mélange préparé avec LiClO₄. Par conséquent, les traces de polymères détectées après cyclage ont été attribuées, soit à l'oxydation électrochimique du DIOX (potentiels des piles boutons en circuit ouvert après montage de l'ordre de 2,6-2,7 V *vs.* Li⁺/Li, donc proches du potentiel d'oxydation rapporté par Foos *et al.*),¹⁹⁵ soit à une polymérisation radicalaire induite par les espèces produites en décharge. En effet, des intermédiaires réactionnels radicalaires sont produits lors de la décharge, tel que S₃^{•-},^{60,62} qui peuvent potentiellement amorcer une polymérisation par voie radicalaire.

Après l'étude du système TEGDME/DIOX, nous nous sommes intéressés à l'influence du sel de lithium, et plus particulièrement de sa concentration, sur la réponse électrochimique du système.

3.2.5 Influence de la concentration en sel de lithium

Le sel de lithium, et plus particulièrement sa nature chimique et sa concentration, sont connus pour influencer, tout comme les solvants d'électrolyte, les performances électrochimiques des accumulateurs au lithium.¹⁴⁴ Nous nous sommes donc

intéressés à ce paramètre, et plus précisément à l'effet de sa concentration, sur la conductivité ionique de l'électrolyte. En pratique, la concentration en LiTFSI a été variée entre 0,2 et 2,5 mol.L⁻¹, et l'évolution de la conductivité pour les différentes concentrations en sel est présentée sur la Figure 3-13, en fonction de la température.

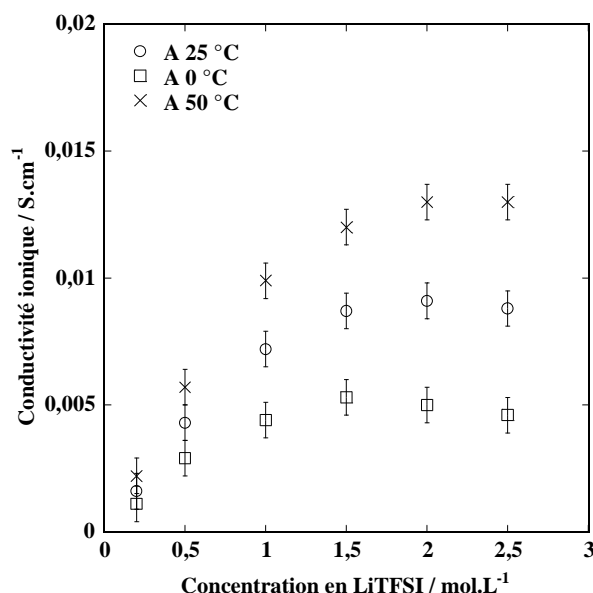


Figure 3-13. Conductivités ioniques des électrolytes à base d'éthers, en fonction de la concentration en sel de LiTFSI. Les formulations ont été préparées à partir de TEGDME/DIOX en mélange 50/50. Les mesures ont été réalisées entre 0 et 50°C, à l'aide d'un impédancemètre (Hewlett Packard 4192A), couplé à une enceinte climatique automatisée (Vötsch VTM 4004).

D'une manière logique, la conductivité ionique augmente:

- Avec la température: la viscosité du mélange est diminuée, et la mobilité des espèces augmentée.
- Avec la concentration en sel de LiTFSI: le nombre de porteurs de charge dans la solution augmente, il en est donc de même pour la conductivité ionique du milieu. En revanche, ceci n'est plus vrai pour des concentrations en sel trop importantes, puisque les conductivités chutent (à partir de 1,5-2 mol.L⁻¹ en fonction de la température). En effet, au delà d'une certaine concentration, la viscosité de l'électrolyte devient importante, et la mobilité des espèces diminue notablement, diminution de mobilité n'étant alors plus compensée par l'augmentation du nombre de porteurs de charge. De plus, l'augmentation de la concentration en sel entraîne une diminution de sa dissociation en solution. Une partie des ions reste appariée, ce qui limite l'augmentation du nombre de porteurs de charge effectifs.

Il semble préférable de choisir une concentration en LiTFSI entre 1 et 2 mol.L⁻¹, la concentration optimale dépendant de la température. Ainsi, à 50°C, l'optimum de

concentration se situe autour de 2 mol.L^{-1} , et permet d'obtenir une conductivité de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. En revanche, à 0°C , l'optimum de conductivité est de $5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, et est atteinte pour une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette différence d'optimum en fonction de la température peut être expliquée par les différences de viscosité. En effet, l'augmentation de la température permet de diminuer la viscosité de l'électrolyte. Ainsi, à haute température, la conductivité des électrolytes est moins pénalisée pour les fortes concentrations en sel.

Dans notre cas, nous nous sommes focalisés sur la conductivité obtenue à température ambiante, qui est maximale pour une concentration comprise entre $1,5$ et 2 mol.L^{-1} . Toutefois, le passage de 1 à 2 mol.L^{-1} en sel de lithium ne semble pas permettre d'augmenter significativement la conductivité ionique de l'électrolyte, cette dernière ne passant que de $0,7 \cdot 10^{-2}$ à $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Ainsi, dans un souci d'économie du sel de lithium, en projection d'une utilisation à plus grande échelle (coûteux - $1130 \text{ US}\$. \text{kg}^{-1}$),¹⁹⁷ nous avons choisi de travailler à des concentrations en LiTFSI de 1 mol.L^{-1} , offrant un bon compromis coût/conductivité de l'électrolyte. En outre, cyclant à des régimes relativement lents (de $C/10$ jusqu'à $C/100$), la conductivité ionique de l'électrolyte n'était pas forcément un paramètre limitant pour le système.

Afin de valider ce choix de concentration, nous nous sommes intéressés aux performances électrochimiques obtenues à différentes concentrations en sel de lithium. En mélange dans du TEGDME/DIOX à 25/75, le sel de LiTFSI a été dissous à $0,1$, 1 et 2 mol.L^{-1} , et les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 3-14.

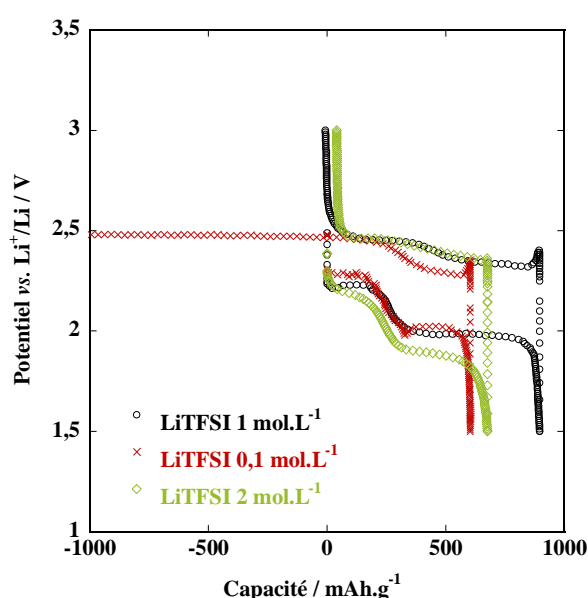


Figure 3-14. Profil du premier cycle de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, cyclés dans des électrolytes à base de TEGDME/DIOX à 25/75, dans lesquels a été dissous du sel de lithium LiTFSI à différentes concentrations: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 1 mol.L^{-1} et 2 mol.L^{-1} (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, $100 \mu\text{m}$, et cyclage à $C/10$, 20°C , dans $150 \mu\text{L}$ d'électrolyte).

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces profils de cyclage:

- Passant d'une concentration de 1 à 0,1 mol.L⁻¹, la capacité de décharge est significativement diminuée, de 900 à 570 mAh.gs⁻¹.
- De même, diminuant la concentration en sel de lithium, l'efficacité coulombique est considérablement dégradée, et tend vers zéro. En effet, le plateau infini, visible à 2,4-2,5 V *vs.* Li⁺/Li, témoigne de la mise en place du mécanisme de navette redox.
- Enfin, passant de 1 à 2 mol.L⁻¹, la polarisation de la cellule est augmentée, et la capacité de décharge est au contraire diminuée. Cette polarisation importante n'est pas cohérente avec les mesures de conductivité, puisque l'électrolyte à LiTFSI 2 mol.L⁻¹ est meilleur conducteur ionique. Cependant, en raison de la dissolution de la matière active en décharge, il est fort probable que l'électrolyte devienne alors trop visqueux dans cette gamme de concentration en LiTFSI, permettant d'expliquer la polarisation importante de la cellule la plus concentrée en sel de lithium.

L'apparition du mécanisme navette, pour une concentration en sel de 0,1 mol.L⁻¹, peut être le résultat de plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la diminution de la concentration ionique entraîne une diminution de la viscosité de l'électrolyte. Par conséquent, la mobilité des polysulfures produits en décharge est augmentée, et ces espèces peuvent diffuser plus facilement d'une électrode à l'autre. De plus, une faible concentration en LiTFSI induit une meilleure dissociation des ions (et notamment des polysulfures de lithium), ce qui rend ces espèces probablement plus réactives vis-à-vis du lithium métal. En parallèle, LiTFSI étant également responsable, en partie, de la passivation du lithium métal, il est possible que l'électrode négative ne soit pas suffisamment protégée vis-à-vis des espèces présentes en solution, lorsque la concentration en sel est trop faible.

Ces trois hypothèses permettent d'expliquer la mise en place infinie du mécanisme de navette redox, non observé pour LiTFSI 1 mol.L⁻¹. Nous n'avons pas pu valider l'une ou l'autre des hypothèses, mais il s'agit probablement d'un effet combiné des différents phénomènes. Néanmoins, nous avons pu conclure quant à l'intérêt d'utiliser une concentration suffisante en sel de lithium, afin de limiter la mise en place de ce mécanisme navette, et d'atteindre ainsi une efficacité coulombique convenable.

En revanche, concernant la chute de capacité en première décharge, celle-ci est plus difficilement explicable. En effet, nous nous attendions, en diminuant la concentration en LiTFSI, à augmenter la solubilité des polysulfures de lithium, et donc à étendre le second plateau de décharge. L'effet est au contraire néfaste, et une

faible concentration en sel a un effet négatif sur la capacité du second plateau de décharge. Il est difficile, au vue de nos connaissances actuelles, d'expliquer le phénomène observé. La diminution de la concentration en LiTFSI influe sur plusieurs paramètres: la solvation des ions lithium (augmentation de la dissociation des sels de LiTFSI et des polysulfures de lithium), le diagramme de phase solvants/LiTFSI/polysulfures de lithium, et la diffusion des espèces au travers de l'électrolyte. Ainsi, nous n'avons pas, à l'heure actuelle, d'explication pour ce phénomène. L'établissement du diagramme de phase pourrait sans doute apporter des réponses, en mettant en évidence, ou non, la présence de complexes, et expliquant la fin prématurée du second plateau de décharge.

En conclusion, la concentration en LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ semble offrir un bon compromis en termes de coûts/conductivité/performances électrochimiques. Par conséquent, cette composition a été retenue pour la suite de notre étude. Nous nous sommes ensuite intéressés aux additifs d'électrolyte, et les résultats obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant.

3.2.6 Influence des additifs d'électrolyte

Partant d'une formulation à base de TEGDME/DIOX et de LiTFSI 1 mol.L⁻¹, cette partie est consacrée à l'étude de deux additifs d'électrolyte: les polysulfures de lithium (Li₂S_n) et le nitrate de lithium (LiNO₃).

3.2.6.1 Polysulfures de lithium (Li₂S_n)

Comme rapporté dans le paragraphe 2.1.4.1, la matière active, une fois dissoute, est susceptible de diffuser au travers de l'électrolyte, et de réagir avec le lithium métal, engendrant une perte de capacité et de l'autodécharge.^{51,69} Nous avons donc tenté de diminuer cette dissolution et la diffusion de la matière active, *via* l'introduction au préalable de polysulfures de lithium dans l'électrolyte. Nous espérons également que cet additif polysulfure forme une couche de passivation sur l'électrode de lithium métal, riche en composés soufrés et stable, de manière à limiter la réaction ultérieure entre la masse active (provenant de l'électrode positive) et l'électrode négative. Cependant, comme discuté dans le chapitre 2, nous n'avons pas réussi à limiter la diffusion des espèces, ni à réduire leur réaction avec l'électrode de lithium métal, et cet additif s'est avéré inefficace.

Cependant, cet additif nous a tout de même permis d'étudier plus en détails les interactions polysulfures/lithium métal, et notamment l'influence de la dissolution du soufre sur la nature de la couche de passivation du lithium. Des mesures de SIE ont été réalisées sur des piles boutons 2-électrodes symétriques

lithium/électrolyte/lithium, avec un électrolyte contenant ou non des polysulfures de lithium (synthétisés par voie chimique, comme décrit dans le paragraphe 2.1.4.1). La comparaison des diagrammes de Nyquist, obtenus après stabilisation des systèmes pendant 15 jours, est présentée sur la Figure 3-15.

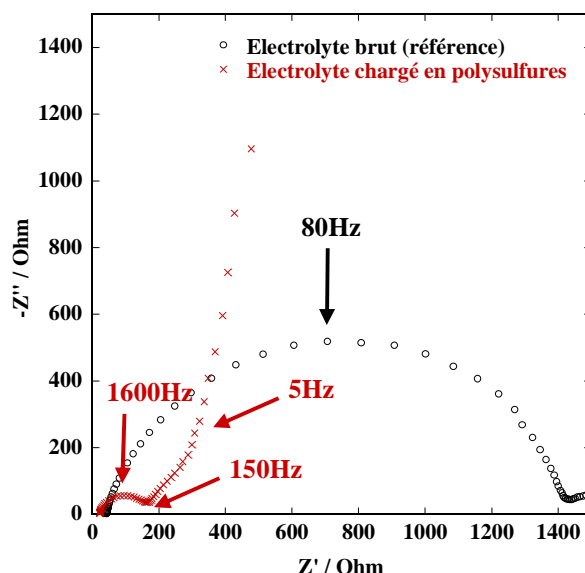


Figure 3-15. Comparaison des diagrammes de Nyquist de systèmes symétriques Li métal/électrolyte/Li métal, réalisés en piles boutons 2-électrodes. L'électrolyte de référence désigne une composition à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50, dans laquelle ont été ajoutés des polysulfures de lithium (Li₂S₆ à 0,5 mol.L⁻¹, synthétisés par voie chimique dans du TEGDME). Les mesures de SIE ont été réalisées 15 jours après le montage des piles boutons, à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de +/- 5 mV autour d'un potentiel de 0 V (la cellule étant symétrique). Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure.

La comparaison des deux réponses électrochimiques, obtenues dans des conditions identiques (surfaces d'électrode, quantités d'électrolyte, séparateurs, temps de repos avant mesure, ...), permet de mettre en évidence de profondes différences de comportement de l'électrode de lithium, lorsqu'en présence ou non de polysulfures de lithium. En ce qui concerne l'électrolyte classique (sans additif polysulfures), nous visualisons la réponse électrochimique typique d'une électrode de lithium en contact avec un électrolyte organique, telle que décrite dans la littérature.^{144,145} En revanche, le comportement de l'électrode de lithium est totalement différent lorsqu'en présence d'un électrolyte organique contenant des polysulfures de lithium.

A haute fréquence, l'impédance du système est significativement réduite pour l'interface lithium métal/électrolyte, ce qui se traduit par une résistance du demi-cercle qui passe de 1400 à 200 Ω. A basse fréquence, nous voyons apparaître un comportement diffusif (droite à 45°), puis bloquant (droite à 90° visible à très basse fréquence),^{168,198} ce qui n'est pas classique pour la réponse d'une électrode de lithium métal en électrolyte organique.

Pour étudier plus en détail ces phénomènes, l'évolution des spectres d'impédance a été étudiée dans le temps (mesures de SIE réalisées tous les jours pendant 15 jours), et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-16.

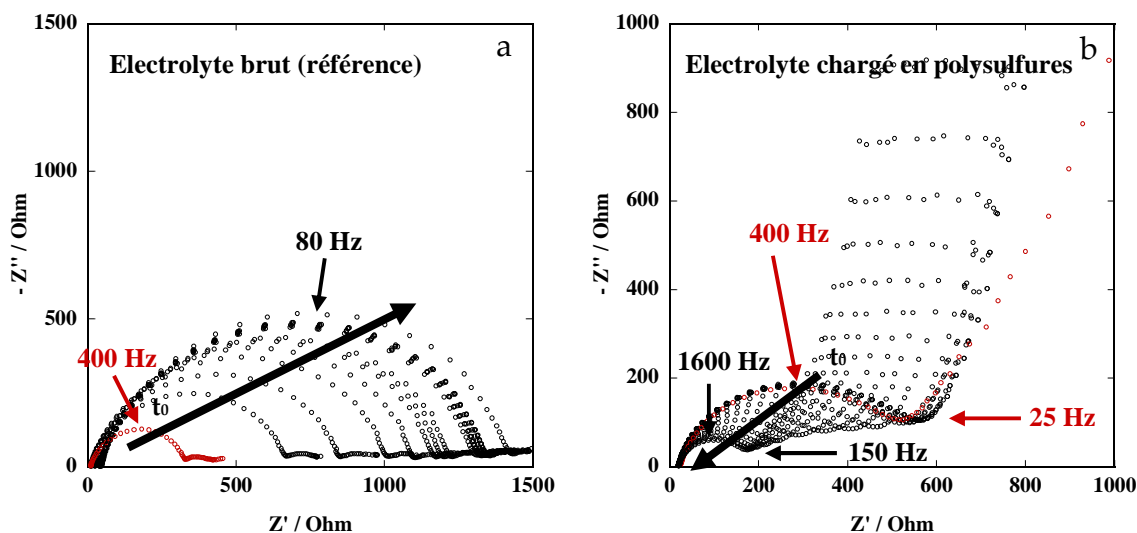


Figure 3-16. Evolution dans le temps (sur 15 jours, une mesure par jour, en rouge = mesure à t_0) des diagrammes de Nyquist de systèmes symétriques Li métal/électrolyte/Li métal, réalisés en piles boutons. L'électrolyte de référence (a) désigne une composition à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50, dans lequel ont été ajoutés (b) des polysulfures de lithium (Li₂S₆ à 0,5 mol.L⁻¹, synthétisés par voie chimique dans du TEGDME). Les mesures de SIE ont été réalisées 15 jours après le montage des piles boutons, à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de +/-5 mV autour d'un potentiel de 0 V (la cellule étant symétrique). Les fréquences caractéristiques des spectres sont données sur la figure.

L'évolution classique de l'impédance d'une électrode de lithium métal en contact avec un électrolyte organique est présentée sur la Figure 3-16-a. Comme rapporté dans la littérature,¹⁴⁴ la résistance du demi-cercle, observé à haute fréquence, et associé à la réponse du film de passivation (transfert négligé), évolue avec le temps. Elle croît progressivement au cours des premiers jours, puis se stabilise.

En revanche, cette évolution n'est pas observée lorsque l'électrode négative se trouve en contact avec les polysulfures de lithium (Figure 3-16-b). Tout d'abord, nous pouvons constater que le système n'évolue pas rapidement avec le temps, et que les mesures réalisées au cours de la première semaine sont superposables. La résistance du demi-cercle, ainsi que la réponse à basse fréquence, restent similaires. En revanche, lorsque l'on considère les mesures réalisées après, *i.e.* entre $t = 7$ jours et $t = 15$ jours, nous constatons que le système commence à évoluer de manière notable. Cette évolution peut être décomposée en plusieurs phénomènes que nous détaillons ci-dessous.

- Le demi-cercle, observable à haute fréquence, attribué à la couche de passivation de l'électrode de lithium, décroît avec le temps. La résistance associée passe de 600 Ω à t_0 , à moins de 200 Ω au bout de 15 jours. Ainsi, l'évolution de ce demi-cercle de passivation indique une diminution de la résistance de la SEI avec le temps en présence de polysulfures de lithium.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces résultats. Tout d'abord, la couche de passivation change vraisemblablement de composition lorsque les espèces soufrées sont présentes initialement dans l'électrolyte. L'interphase possède éventuellement une meilleure conductivité ionique, ce qui expliquerait la diminution de la résistance du demi-cercle. Autre possibilité, les polysulfures de lithium étant réactifs, ils peuvent réagir avec les composés de surface, et corroder petit à petit la couche de passivation formée rapidement sur le lithium métal après montage de la pile bouton. L'interphase lithium/électrolyte est alors progressivement réduite en épaisseur, et par conséquent en résistivité.

- En ce qui concerne la réponse observée à basse fréquence, le spectre présente initialement une droite orientée à 45°, qui indique le comportement diffusif du système. En revanche, cette contribution disparaît dès le deuxième jour, au profit d'une droite à 90°, indiquant alors le comportement bloquant de l'électrode de lithium. Puis, la droite orientée à 45° réapparaît progressivement avec le temps aux basses fréquences, et devient de nouveau visible pour $t \geq 8$ jours. Cette droite à 45° est alors suivie, à très basse fréquence, par une droite à 90°, indiquant donc toujours un caractère bloquant de l'électrode.

Ce caractère bloquant traduit un transfert de charge impossible, vraisemblablement dû au dépôt d'une couche bloquante en surface de l'électrode (caractère capacitif de l'interface). Or, ce caractère bloquant n'est pas détecté sur l'électrode de lithium, en l'absence de polysulfures de lithium dans l'électrolyte (transfert de charge alors facile et peu résistif). Par conséquent, nous avons pensé à un dépôt bloquant de Li_2S , qui est tout à fait probable puisque l'électrode de lithium métal baigne dans une solution riche en composés soufrés. Elle se couvre probablement rapidement d'un dépôt isolant de sulfure de lithium, qui bloque ensuite le transfert de charge.

En ce qui concerne le phénomène diffusif visible à basse fréquence, celui-ci caractérise probablement la diffusion des ions lithium au sein du système.¹⁶⁸ Il peut s'agir de la diffusion au sein même de l'électrolyte, dans la couche de passivation, ou bien encore dans le matériau d'électrode positive. L'apparition de la droite à 45°, parallèlement à la diminution de la résistance du film passif, pourrait indiquer une contribution significative de la diffusion du cation Li^+ au travers de la SEI.

En conclusion, il semble que l'électrode de lithium métal présente deux interphases, lorsque celle-ci se trouve en présence d'espèces polysulfures: un premier film passivant dont la résistance diminue avec le temps, et un deuxième bloquant lié à la formation de Li_2S isolant à la surface de l'électrode de lithium.

Nous avons également voulu étudier l'évolution de l'électrode de lithium métal en cyclage, lorsque celle-ci se trouve en contact avec les polysulfures de lithium produits par voie électrochimique (plus réactifs ? composition différente ?). Pour ce faire, une pile bouton 3-électrodes a été préparée à partir d'une formulation d'électrolyte $\text{LiTFSI } 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{TEGDME/DIOX } 50/50$. Celle-ci a été cyclée selon le protocole décrit dans le chapitre 2.1.4.2, mais les mesures de SIE ont été réalisées sur l'électrode négative (échange de la contre électrode et de l'électrode de travail). Les résultats sont présentés sur la Figure 3-17.

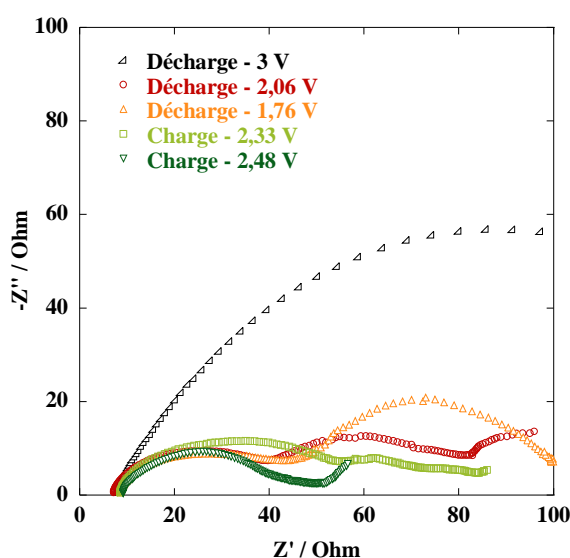


Figure 3-17. Diagrammes de Nyquist d'une électrode négative de lithium métal, à différents stades de décharge (1^{er} cycle). Les mesures ont été réalisées en pile bouton 3-électrodes, à partir d'une électrode de soufre classique (80/10/10, 100 μm), et d'un électrolyte à base de $\text{LiTFSI } 1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{TEGDME/DIOX } 50/50$. L'accumulateur a été déchargé jusqu'à 1,5 V, puis chargé jusqu'à 3 V en mode GITT. Les mesures de SIE ont été enregistrées à l'aide d'un appareillage VMP (Biologic), entre 200 000 et 0,05 Hz, avec une variation de $\pm 5 \text{ mV}$ autour du potentiel d'équilibre de l'accumulateur (indiqué sur le graphique).

Initialement, l'impédance de l'électrode négative est relativement importante, et la résistance du demi-cercle aplati est de l'ordre de 150 Ω . En effet, en contact avec l'électrolyte liquide dès l'activation de la cellule, la couche de passivation de l'électrode de lithium métal croît continuellement jusqu'au début du cyclage (quelques heures). Cependant, dès le début de la décharge, la résistance du demi-cercle diminue considérablement, et atteint 40 Ω environ. La résistivité de la couche de passivation est donc diminuée, en accord avec les résultats d'Aurbach *et al.* et Appetecchi *et al.*^{144,199} Les auteurs expliquent cette diminution considérable de

l'impédance par l'oxydation du lithium métal et la dissolution partielle de l'électrode, qui entraîne une modification importante du film passif (diminution de l'épaisseur de la SEI et/ou une modification de sa composition).

La résistivité de la couche de passivation semble ensuite se stabiliser en cyclage, comme l'indique la Figure 3-17. Nous observons tout de même une augmentation de la résistance du film de passivation lors de la charge à 2,33 V, puis de nouveau une diminution à 2,48 V. Un second demi-cercle à basse fréquence apparaît également en cyclage, attribué au transfert de charge de l'électrode de lithium. Celui-ci peut être décomposé en deux contributions: un transfert de charge qui correspond à la réduction/oxydation du lithium (résistance faible, comme discuté dans le paragraphe 3.2.1), ainsi qu'une contribution du transfert de charge des espèces polysulfures de lithium en solution (ayant diffusées à l'électrode négative). Ce transfert de charge n'est pas observé en début de décharge (3 V *vs.* Li⁺/Li), vraisemblablement masqué par la réponse électrochimique de la SEI. La réponse liée au transfert de charge apparaît ensuite, lorsque la résistance associée à la couche de passivation diminue.

La résistance de transfert de charge évolue logiquement en fonction de l'état de charge du système, majoritairement dictée par l'activité électrochimique des polysulfures de lithium (transfert de charge du lithium négligé, car très peu résistif). Au début de la décharge (2,06 V), le transfert de charge présente une faible résistance, de l'ordre de 30 Ω environ, qui peut être expliquée par la présence d'espèces électroactives solubles et réactives (polysulfures à chaînes longues). En revanche, en fin de décharge, *i.e.* entre 2,1 et 1,5 V, la résistance de transfert de charge augmente et atteint les 60 Ω . Cette augmentation peut être associée à des cinétiques de réduction des polysulfures à chaînes courtes plus lentes, notamment en raison de leur solubilité plus faible. Concernant l'évolution en charge, nous observons logiquement une évolution opposée, avec diminution progressive de la résistance de transfert de charge, puisque les espèces électroactives sont de plus en plus solubles et réactives.

En conclusion, la réaction de transfert de charge évolue en fonction de la nature des espèces présentes en solution. Les différents composés n'ont pas les mêmes cinétiques de réaction, et les polysulfures à chaînes courtes sont plus difficilement réductibles (en décharge) ou oxydables (en charge) que leurs analogues à chaînes longues. Cependant, nous n'avons pas observé de caractère bloquant de l'électrode négative en fin de décharge, ou d'augmentation significative de la résistance du film passif associée à la précipitation de Li₂S (lors de la mise en place du mécanisme navette, ou par simple diffusion de la matière active). Ces résultats diffèrent donc des mesures réalisées en système statique. En cyclage, Li₂S semble davantage formé à l'électrode positive par réaction électrochimique, tandis qu'en statique (sans passage de courant), Li₂S est également formé à la surface du lithium métal par réaction chimique. Ainsi, la présence, en solution, de polysulfures de lithium ne semble pas

problématique pour l'électrode négative de lithium métal, pourvu que celle-ci soit active (dépôt et dissolution du lithium).

Afin d'améliorer concrètement la réponse électrochimique du système Li/S, un autre additif d'électrolyte a été étudié, *i.e.* le nitrate de lithium. Les résultats obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant.

3.2.6.2 Nitrate de lithium (LiNO_3)

Le nitrate de lithium (LiNO_3) a été proposé par Mikhaylik *et al.*,^{80,164} au travers d'un brevet déposé en 2005. Cet additif permet, selon les auteurs, d'augmenter fortement l'efficacité coulombique et la capacité spécifique des électrodes de soufre, de même qu'il permet de limiter considérablement l'autodécharge. Toujours selon les auteurs, LiNO_3 modifierait la composition de la couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative (formation de composés Li_xNO_y et Li_xSO_y protecteurs). Cette nouvelle composition de l'interphase lithium/électrolyte permettrait ainsi de diminuer la réactivité des polysulfures vis-à-vis de l'électrode négative, et donc d'empêcher la mise en place du mécanisme navette.

Nous avons voulu mettre à profit cet additif, et déterminer son influence sur la SEI et sur la réponse électrochimique du système. Pour ce faire, nous avons introduit du nitrate de lithium, à hauteur arbitraire de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, dans nos électrolytes à base de TEGDME/DIOX et de LiTFSI. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-18.

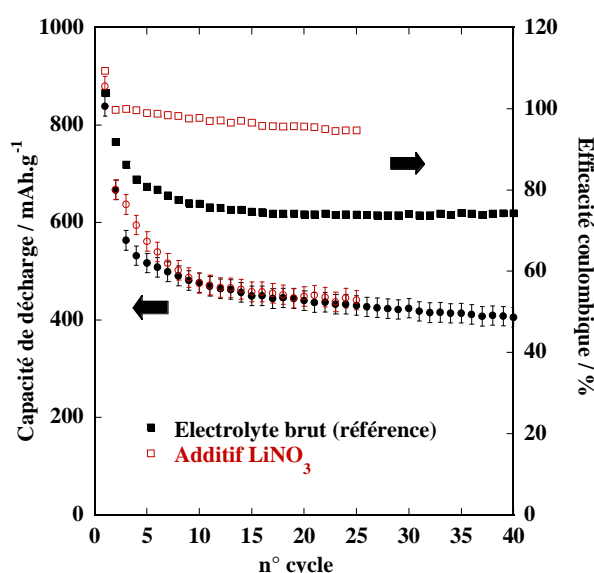


Figure 3-18. Performances électrochimiques (tenue en cyclage et efficacité coulombique) d'accumulateurs Li/S, cyclés avec ou sans additif nitrate de lithium, dans un électrolyte (150 μL) à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGME/DIOX 50/50 (E^+ : S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm , cyclage à C/10, 20°C).

A priori, l'additif ne présente qu'un seul des effets avancés par Mikhaylik *et al.*, à savoir l'amélioration considérable de l'efficacité coulombique. En effet, celle-ci passe de 80% (ou moins), dans le cas d'un électrolyte sans additif, à près de 100% sur plusieurs cycles lorsque l'additif est employé. Ceci indique donc la quasi-inexistence du mécanisme de navette redox en charge. Par conséquent, nous validons effectivement l'influence positive de cet additif sur la passivation du lithium métal, et son intérêt en termes d'effet protecteur contre la surcharge.

En revanche, aucun gain de capacité ni même de tenue en cyclage n'est observé lors de l'utilisation de cet additif, même si celui-ci semble pourtant réduire efficacement la réactivité entre le lithium métal et les polysulfures. Ces résultats nous permettent de conclure, à nouveau, que la capacité de décharge n'est vraisemblablement pas liée à la perte de matière active en surface de l'électrode négative.

L'additif reste néanmoins très performant en termes de protection du lithium métal, comme en témoigne l'exemple ci-dessous. Un électrolyte à base de LiTFSI 0,1 mol.L⁻¹ et de LiNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹ a été préparé, et cyclé à un régime de C/10. Comme discuté dans le paragraphe 3.2.5, l'électrolyte trop peu concentré en sel de lithium implique, sans additif, la mise en place infinie du mécanisme de navette redox (Figure 3-19). En revanche, la présence de l'additif, même peu concentré (à 0,1 mol.L⁻¹), permet de protéger efficacement l'électrode négative de lithium métal, et de compenser la trop faible concentration en sel de lithium.

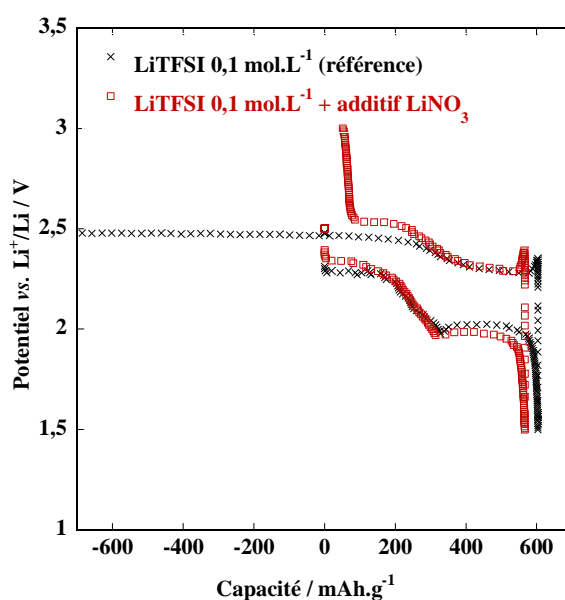


Figure 3-19. Profil du premier cycle de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, cyclés dans un électrolyte (150 μ L) à base de LiTFSI à 0,1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50, en présence ou non de nitrate de lithium LiNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹ (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μ m, et cyclage à C/10, 20°C).

Ainsi, le mécanisme de navette redox est complètement supprimé, et l'efficacité coulombique atteint les 100%. En revanche, l'additif n'a toujours aucun effet sur la capacité de décharge du système.

Autre avantage de cet additif, les auteurs affirment pouvoir limiter significativement l'autodécharge des accumulateurs Li/S, ce qui semble logique si la réactivité des composés soufrés vis-à-vis de l'électrode négative est diminuée. Des accumulateurs de type pile bouton ont été réalisés en géométrie 2-électrodes, à base d'électrolytes contenant, ou non, l'additif LiNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Leurs potentiels ont été mesurés pendant un mois et demi à 20°C , en circuit ouvert (périodes de repos de 15 jours), et lors des cycles galvanostatiques de charge/décharge (1 cycle à C/10 tous les 15 jours, réalisé entre deux périodes de repos). Les résultats sont présentés sur la Figure 3-20.

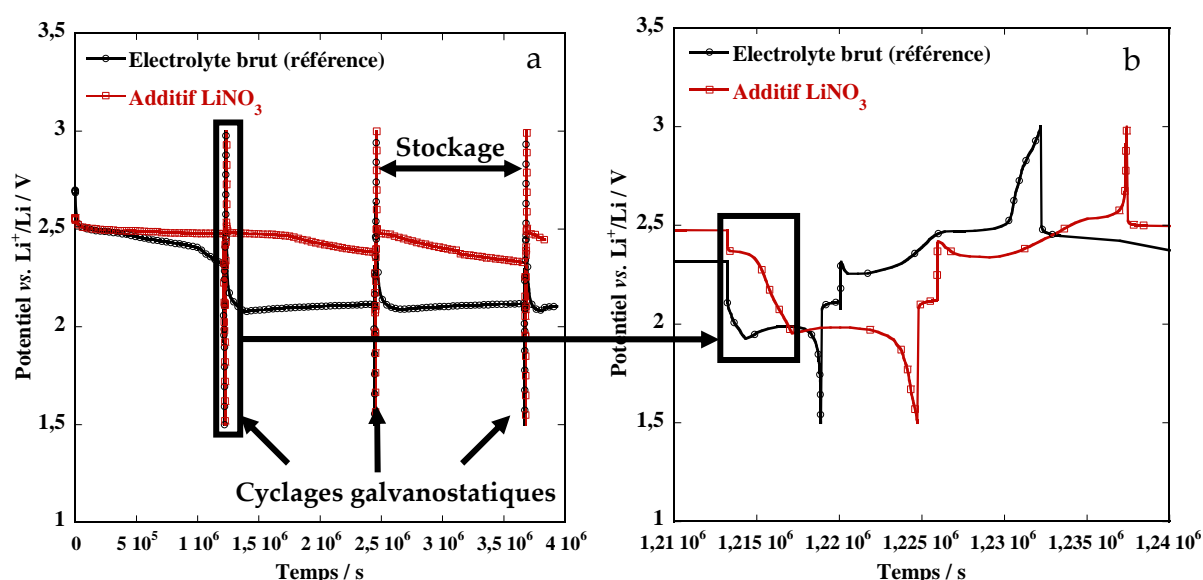


Figure 3-20. Performances électrochimiques (à gauche (a), mesure du potentiel en circuit ouvert et à droite (b), cycle de charge/décharge après 15 jours de stockage) d'accumulateurs Li/S, cyclés avec ou sans additif nitrate de lithium, dans un électrolyte ($150 \mu\text{L}$) à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGME/DIOX 50/50 (E+ : S/C/PVdF à 80/10/10, $100 \mu\text{m}$). Les piles boutons ont été laissées au repos pendant 15j, et leurs potentiels ont été mesurés tous les jours. Elles ont été cyclées tous les 15 jours à C/10 et 20°C (1 cycle de décharge/charge).

Les mesures de potentiel en circuit ouvert (a) nous permettent effectivement de conclure quant à l'intérêt de l'additif en termes d'autodécharge. En présence d'additif, le potentiel de l'accumulateur reste autour de $2,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ pendant plusieurs jours, tandis que celui mesuré sans additif tombe rapidement à $2,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$.

Si l'on considère l'accumulateur sans additif, celui-ci s'autodécharge rapidement, en raison de la dissolution de la matière active dans l'électrolyte. Le soufre élémentaire, sensé être solide à l'état initial, est partiellement soluble dans les solvants de type éther.⁶⁸ Cette portion dissoute est donc susceptible de diffuser au travers du

séparateur, d'atteindre l'électrode négative, et de réagir chimiquement avec cette dernière. Des polysulfures de lithium se forment en solution, et le potentiel de l'accumulateur chute alors progressivement (2,1 V *vs.* Li⁺/Li = fin du premier plateau de décharge, ce qui indique que le soufre élémentaire a vraisemblablement été consommé par réaction chimique). En revanche, l'accumulateur comportant l'additif subit moins d'autodécharge, et ce même après 15 jours de stockage, puisque son potentiel reste autour de 2,5 V *vs.* Li⁺/Li (état quasi totalement chargé).

Ces résultats sont en accord avec les profils de cyclage des piles boutons après stockage. En effet, la Figure 3-20-b met en évidence non seulement le gain en capacité après stockage, mais également la conservation du premier plateau de décharge à 2,4-2,2 V environ. Or ce n'est pas le cas pour l'accumulateur sans additif, puisque le premier plateau semble avoir pratiquement disparu (soufre consommé). Au final, près de 500 mAh.g⁻¹ sont obtenus après stockage de l'électrode, à l'état chargé en présence d'additif, tandis que seuls 270 mAh.g⁻¹ sont obtenus en son absence. Ces valeurs nous indiquent tout de même une autodécharge partielle en présence d'additif, puisque la capacité pratique est inférieure à celle obtenue lors d'un cyclage à t_0 , *i.e.* 850 mAh.g⁻¹ (perte de capacité concernant les deux plateaux).

3.2.7 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'influence majeure de la formulation de l'électrolyte liquide (sels + solvants), sur les performances électrochimiques du système Li/S. Nous avons également pu valider les hypothèses avancées dans le chapitre 2, et confirmer ainsi la précipitation des espèces soufrées en fin de décharge.

Dans la suite des travaux, nous avons travaillé sur la précipitation des polysulfures de lithium, en modulant la formulation des solvants d'électrolytes de type éther. En effet, la nature des solvants dicte, par leur caractère plus ou moins solvatant et dissociant, la solubilité des produits de décharge dans l'électrolyte, et donc la vitesse de passivation de l'électrode positive. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus pour ces formulations alternatives d'électrolytes de type éther.

3.3 Formulations alternatives d'électrolytes liquides de type éther - Détermination de la nature optimale des solvants pour accumulateurs Li/S

Le chapitre 3.2 a permis de mettre en évidence l'impact de la formulation d'électrolyte sur la réponse électrochimique du système Li/S. Nous avons voulu aller plus loin, et étudier l'influence de la structure des solvants de type éther sur la capacité de décharge et la tenue en cyclage des accumulateurs. Pour ce faire, nous avons choisi plusieurs solvants, aux propriétés de viscosité, dissociation et solvation relativement différentes les uns des autres. Il s'agissait d'obtenir une relation entre la nature du solvant et les performances électrochimiques. Les différents solvants et leurs principales caractéristiques sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.3.1 Solvants alternatifs de type éther - Caractéristiques et objectifs

Une liste des solvants considérés dans cette étude, et de leurs principales caractéristiques, est présentée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Caractéristiques des différents solvants éthers considérés dans cette étude, pour leurs propriétés polaires ou apolaires, solvatantes ou non. DN = nombre donneur, défini par Gutmann *et al.*^{140,141,200,201,202}

Solvants		ϵ	DN	η / cP	Objectifs
TEGDME - Tétraéthylène glycol diméthyle éther (n=4)		7,9	16,6	4,05	Référence
DME - 1,2-diméthoxyéthane		7,3	24	0,455	Structure glyme Viscosité plus faible
EEE - 2-éthoxyéthyle éther		5,7		1,4	Structure proche du glyme Moins polaire Viscosité plus faible
DEGDBE - Diéthylène glycol dibutyle éther		-		2,16	Contributions apolaires Solubilité des polysulfures diminuée
PEGDME - Poly(éthylène glycol) diméthyle éther 250 g.mol ⁻¹		-		7	Structure glyme Solvation supérieure

Partant du TEGDME, les solvants alternatifs ont été choisis afin de faire varier plusieurs paramètres:

- la longueur des motifs alkyles en fin de chaîne
- la longueur de la chaîne de glyme
- la viscosité

L'idée était de modifier les propriétés de solvation, de dissociation et de viscosité des électrolytes vis-à-vis des polysulfures de lithium, et par conséquent de moduler la solubilité des espèces au cours du cyclage.

Nous avons choisi d'étudier le diméthoxyéthane (DME, Aldrich, anhydre, 99,5%), solvant de structure monoglyme souvent employé dans la littérature,^{61,71,95,108,146,147} et présentant l'avantage d'être moins visqueux que son analogue TEGDME. Le 2-éthoxyéthyle éther (EEE, Acros Organics, 98+%, extra pur) et le diéthylène glycol dibutyle éther (DEGDBE, Acros Organics, 99+%, pur) ont été choisis pour leur viscosité inférieure à celle du TEGDME, leurs motifs $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, et la présence, en bout de chaîne, de motifs alkyles plus longs, avec respectivement des fonctions éthyles et butyles. Pour ces deux solvants, l'objectif était de diminuer le caractère polaire du solvant, et de limiter la solubilité des sels de polysulfures de lithium dans l'électrolyte. Au contraire, le polyéthylène glycol diméthyle éther (PEGDME, Aldrich, $M_w = 250 \text{ g.mol}^{-1}$, 100 ppm d'additif BHT) a été choisi pour sa structure glyme polymérique, consistant en un enchainement de 5 à 6 motifs $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$. Les propriétés de solvation de ce solvant sont augmentées par rapport au TEGDME, de même que la solubilité des espèces ioniques. Après présentation des solvants considérés, nous discutons, dans le paragraphe suivant, les résultats électrochimiques obtenus pour les électrolytes correspondants.

3.3.2 Performances électrochimiques des solvants alternatifs

Des électrolytes liquides ont été préparés à partir de LiTFSI à 1 mol.L^{-1} et des solvants purs. Ces formulations ont ensuite été testées (cf. paragraphe 2.1.1.3) en piles boutons 2-électrodes, face à une électrode classique de soufre (80/10/10, enduite à $100 \mu\text{m}$). Les cellules ont été cyclées en mode galvanostatique à C/10, et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-21. Il apparaît ainsi que la nature du solvant d'électrolyte a un impact considérable sur la capacité de première décharge des accumulateurs Li/S. En effet, le DEGDBE ne permet de restituer que 300 mAh.g^{-1} , tandis qu'à l'opposé, l'EEE permet d'atteindre près de 750 mAh.g^{-1} , et ce pour des électrodes positives identiques. Concernant le DME et le TEGDME, ces deux solvants offrent des capacités intermédiaires, respectivement de 450 et 600 mAh.g^{-1} environ.

L'utilisation du DEGDBE ne s'avère pas satisfaisante, puisque la polarisation de la cellule est importante, et la capacité de décharge trop faible. Ce solvant présente vraisemblablement une constante diélectrique trop faible, et ne permet pas de dissocier correctement les sels de lithium (LiTFSI, polysulfures de lithium). Par conséquent, la conductivité ionique de cet électrolyte n'est surement pas suffisante, ce qui explique les valeurs de polarisation observées. De même, du fait de la faible solubilité des polysulfures de lithium, les produits de décharge précipitent rapidement et entraînent la fin prématurée de la décharge.

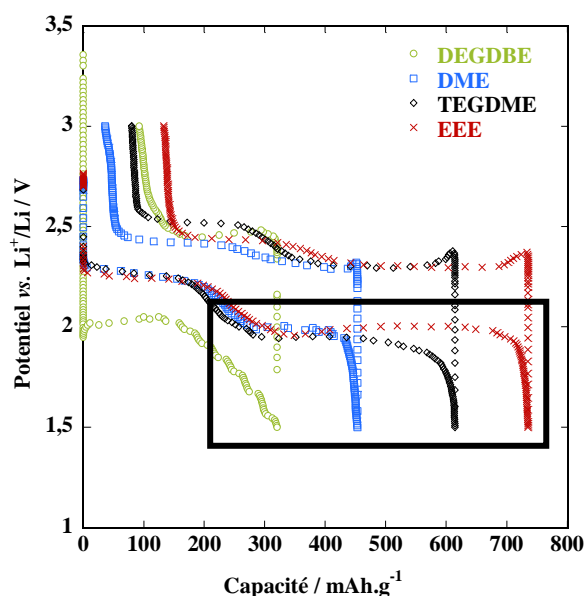


Figure 3-21. Profil du premier cycle de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, cyclés dans différentes compositions d'électrolytes (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μm , et cyclage à C/10 et 20°C, dans un électrolyte (150 μL) à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1}).

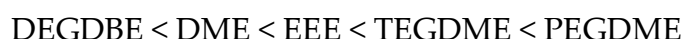
Concernant les autres solvants, nous constatons, d'après le profil de décharge, que les surtensions sont relativement proches d'un électrolyte à l'autre. Ainsi, les conductivités ioniques de ces trois mélanges doivent être suffisamment élevées pour ne pas limiter le système aux régimes considérés (ici C/10). En parallèle, nous ne constatons pas, non plus, d'impact de la nature du solvant sur la longueur du premier plateau de décharge, puisque celui-ci reste plus ou moins inchangé d'un solvant à l'autre (environ 300 mAh.g^{-1}). En revanche, la nature du solvant modifie de manière significative la longueur du second plateau de décharge, qui passe de seulement 150 mAh.g^{-1} environ pour le DME, à près de 500 mAh.g^{-1} pour l'EEE.

Cette modulation de la longueur du second plateau de décharge peut être expliquée par les propriétés de solvation des solvants, et la spécificité du mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S. En effet, le premier plateau de décharge est lié à la dissolution du soufre élémentaire, et la formation de polysulfures à chaînes longues très solubles dans les éthers. Par conséquent, la longueur du premier plateau ne dépend pas (ou peu) de la nature du solvant. En revanche, le second plateau de décharge est lié à la formation de polysulfures de lithium à chaînes courtes, beaucoup moins solubles dans les éthers, voire même peu (Li_2S_2) ou pas solubles du tout (Li_2S). Dans le cas de ce second plateau, la nature du solvant joue un rôle primordial sur la solubilité des espèces, et donc dans le processus de passivation de l'électrode positive.

Pour étudier les propriétés de solvation des éthers, nous pouvons nous appuyer sur les travaux de Henderson *et al.*¹⁹¹ Dans le cas des solvants de type glyme, la constante diélectrique et le nombre donneur (DN) ne sont pas les seuls paramètres

qui imposent la solubilité et la dissociation des sels de lithium, de même que la conductivité ionique des électrolytes. La structure du solvant, et notamment le nombre d'atomes d'oxygène par molécule de solvant, jouent un rôle majeur sur les propriétés de solvation et de conduction ionique des électrolytes. En effet, selon Henderson *et al.*, la coordination de l'ion lithium, dans les complexes lithium/glyme, est de six atomes d'oxygène par cation Li^+ . Par ailleurs, les auteurs suggèrent une structure de complexe plus favorable lorsque le nombre de ligands est minimal. Par conséquent, une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène par molécule de glyme permet d'améliorer ses propriétés de solvation. Ces caractéristiques expliquent notamment la raison pour laquelle les solvants de type glyme sont préférentiellement employés pour solubiliser les sels de lithium tel que LiTFSI, malgré leurs faibles constantes diélectriques, plutôt que des solvants aux permittivités plus importantes.

En conclusion, nous pouvons classer les solvants considérés dans cette étude par propriétés de solvation croissantes, en considérant comme prédominant le nombre d'atomes d'oxygène solvantant par molécule de solvant:



Revenant aux résultats, ceux-ci peuvent alors être reliés aux propriétés de solvation. En effet, si l'on compare les solvants DME, TEGDME, et EEE, nous constatons que les performances électrochimiques les moins bonnes sont obtenues pour le DME. Ainsi, ce solvant, même s'il présente une constante diélectrique plus élevée que celle du EEE, et un fort nombre donneur ($\text{DN} = 24$), possède sans doute des propriétés de solvation inférieures à celles du EEE et du TEGDME, en raison du faible nombre d'atomes solvants d'oxygène. Cette faible solvation des polysulfures de lithium induit leur précipitation rapide en début de second plateau, et entraîne la fin prématurée de la décharge.

En revanche, le TEGDME et l'EEE présentent des chaînes éthers plus longues, et donc plus solvatantes. Ils offrent une solubilité plus importante aux polysulfures de lithium à chaînes courtes, et permettent de retarder leur précipitation en fin de décharge. Ainsi, le second plateau de décharge est prolongé, et la capacité de décharge augmentée. Concernant la différence entre le TEGDME et l'EEE, celle-ci peut probablement être expliquée par les différences de viscosité entre ces deux solvants. En effet, l'EEE est bien moins visqueux que le TEGDME. Ainsi, à quantité constante de polysulfures dissous, l'électrolyte est également bien moins visqueux lorsqu'il est constitué d'EEE. Par conséquent, celui-ci pénètre sans doute davantage dans les pores de l'électrode positive, et utilise au mieux toute la surface spécifique offerte par celle-ci. Le dépôt de matière active est alors plus homogène dans l'épaisseur de l'électrode, et la quantité d'espèces pouvant précipiter en fin de décharge est augmentée, ainsi que la capacité de décharge.

Pour augmenter davantage les propriétés de solvation des électrolytes, notre choix s'est ensuite porté vers l'utilisation de solvants de type PEGDME. Ces derniers présentent une structure glyme polymérique, qui leur confère de bonnes propriétés de solvation des sels de lithium. Nous espérons augmenter la solubilité des polysulfures à chaînes courtes dans l'électrolyte, et retarder la passivation totale de l'électrode. Les résultats sont comparés à ceux du TEGDME sur la Figure 3-22.

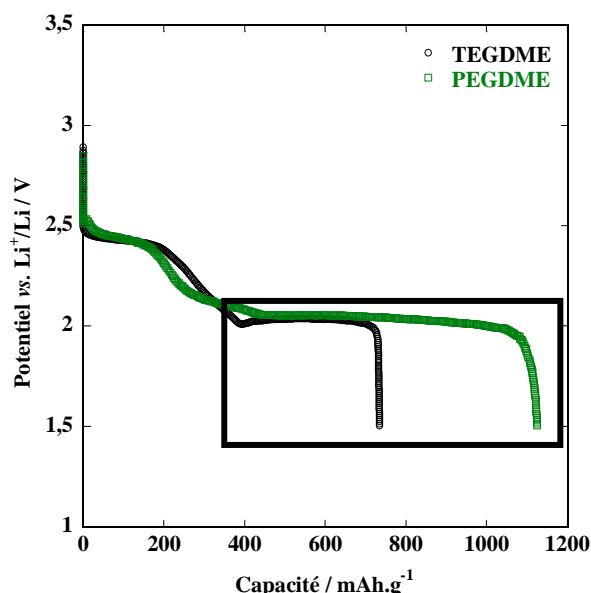


Figure 3-22. Influence de la structure du solvant, et notamment de sa longueur de chaîne, sur la capacité de première décharge des accumulateurs Li/S (E⁺: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μ m, et cyclage à C/100, 20°C dans un électrolyte (150 μ L) à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹). M_w (PEGDME) = 250 g.mol⁻¹.

Effectivement, la capacité de première décharge des accumulateurs Li/S peut être significativement augmentée grâce à l'utilisation de structures éthers très solvatantes de type PEGDME. Comme discuté précédemment, le premier plateau de décharge n'est pas dépendant de la nature du solvant, puisque TEGDME et PEGDME permettent de restituer tout deux près de 350 mAh.g⁻¹ (C/100). En revanche, ce n'est plus le cas du second plateau de décharge, qui dépend énormément de la nature du solvant employé. Au travers de ces résultats, nous validons donc l'intérêt d'utiliser un glyme très solvant pour les polysulfures de lithium formés en décharge. L'effet de cette solvation et du retard à la précipitation est bien visible sur le second plateau de décharge. La capacité est augmentée de manière significative, et avoisine les 1150 mAh.g⁻¹ à régime lent, et ce même pour une électrode positive riche en soufre (80%).

D'autres longueurs de chaînes de PEGDME ont été considérées dans cette étude, afin de déterminer l'optimum de taille vis-à-vis des performances électrochimiques du système. Ainsi, des PEGDME de tailles variables, allant de M_w = 150 à 500 g.mol⁻¹, ont été testés et comparés entre eux. Cependant, les solvants PEGDME de tailles inférieures à 250 g.mol⁻¹ n'ont pas permis de prolonger suffisamment le second

plateau de décharge, et les performances étaient inférieures à celles décrites ci-dessus, en accord avec une moins bonne solvation du cation lithium. Pour des PEGDME de masses molaires supérieures à 250 g.mol⁻¹, la viscosité du solvant devient alors très élevée, et les systèmes présentaient de mauvaises performances en cyclage, et ce même à régime lent. La polarisation des cellules était trop importante, entraînant une diminution de la capacité de décharge. Par conséquent, nous avons choisi de conserver le PEGDME de masse molaire 250 g.mol⁻¹ pour la suite.

Pour terminer, nous avons cherché à augmenter le régime de décharge des accumulateurs Li/S préparés à partir de PEGDME, *via* l'introduction du co-solvant DIOX permettant de diminuer la viscosité de l'électrolyte. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus pour les électrolytes glyme/DIOX, et ce pour différentes longueurs de glymes (Figure 3-23).

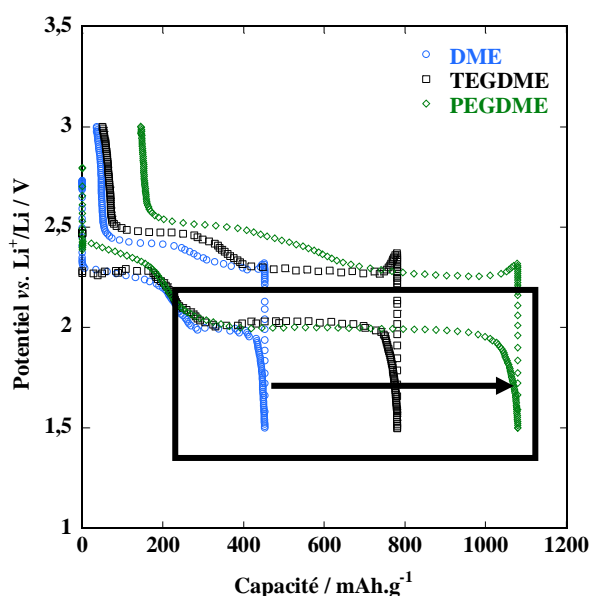


Figure 3-23. Profil du premier cycle de charge/décharge d'accumulateurs Li/S, cyclés dans différentes compositions d'électrolytes éthers (E+: S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μ m, cyclage à C/10 et 20°C, dans un électrolyte (150 μ L) à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ avec ajout de DIOX à 50% en volume).

Le premier plateau, visible autour de 2,4-2,2 V *vs.* Li⁺/Li, n'est toujours pas dépendant de la nature du solvant. En revanche, l'influence de la nature du glyme est significative pour le second plateau de décharge. La capacité de décharge suit de manière logique l'évolution des propriétés de solvation de l'électrolyte, et augmente considérablement en passant du DME au PEGDME. En pratique, elle passe de 450 à près de 800 mAh.gs⁻¹, lorsque le DME est remplacé par le TEGDME. Puis, le PEGDME permet enfin d'atteindre près de 1100 mAh.gs⁻¹, lorsqu'il est utilisé en combinaison du DIOX à un régime de C/10. Ainsi, la composition PEGDME (M_w=250 g.mol⁻¹)/DIOX à 50/50 en volume constitue, à l'heure actuelle, le meilleur mélange de solvants d'électrolytes liquides pour accumulateurs Li/S que nous avons pu tester au cours de ces travaux.

3.4 Conclusion

Le chapitre 2 avait permis de conclure que la capacité des accumulateurs Li/S était essentiellement liée à la passivation de l'électrode positive en décharge, et à la précipitation des polysulfures à chaînes courtes. Nous avons mis en évidence l'influence de la surface spécifique de l'électrode positive sur la capacité de décharge. Dans ce 3^{ème} chapitre, nous démontrons également l'importance de la formulation d'électrolyte liquide sur les performances électrochimiques du système Li/S.

Tout d'abord, l'incompatibilité des solvants de type carbonate vis-à-vis de l'électrode de soufre a pu être mise en évidence, et leur utilisation dans les accumulateurs Li/S a été écartée. Les raisons de cette incompatibilité ont été attribuées à la réactivité carbonates/polysulfures de lithium, qui entraîne probablement une perte de l'activité électrochimique de la matière active. En parallèle, il semble que les polysulfures de lithium soient trop peu solubles dans ce type de solvant. Leur précipitation rapide et importante peut également être à l'origine du cyclage chaotique de l'électrode de soufre dans les carbonates.

Partant d'une formulation à base d'éthers, nous avons pu moduler la capacité de décharge en jouant sur le rapport TEGDME/DIOX, dont l'optimal se situe autour de 25/75 en volume. L'ajout de DIOX s'avère bénéfique pour le système, puisqu'il permet de pallier la viscosité importante du TEGDME. Cependant, la quantité de DIOX dans l'électrolyte doit être limitée puisque ce solvant polymérise en cyclage, et n'offre pas une solubilité suffisante du sel de LiTFSI et des polysulfures de lithium à chaînes courtes.

De même, le sel de LiTFSI, et plus généralement les sels de lithium, permettent de moduler la réponse électrochimique des systèmes Li/S, puisqu'ils modifient la composition de la couche de passivation du lithium métal, la conductivité ionique de l'électrolyte, et la diffusion de la matière active d'une électrode à l'autre. Il convient d'introduire une quantité suffisante de sel de lithium dans l'électrolyte, afin de passiver efficacement l'électrode de lithium métal, et d'éviter la réaction chimique entre polysulfures de lithium et lithium métal. En revanche, cette concentration ne doit pas être trop importante, l'électrolyte devenant ensuite trop visqueux. Nous avons opté pour une concentration en LiTFSI à 1 mol.L⁻¹, cette dernière offrant un bon compromis coût/performances de l'électrolyte. L'additif polysulfure de lithium ne nous a pas permis d'améliorer la capacité de décharge, ni même l'efficacité coulombique de nos systèmes. En revanche, celui-ci nous a permis de mettre en évidence la présence d'un dépôt bloquant, attribué à la formation de Li₂S à la surface de l'électrode négative (lorsqu'au repos, pas de passage de courant). Cependant, ce dépôt passivant ne semble pas se produire en cyclage, *i.e.* lorsque l'électrode de

lithium métal est active (passage de courant). L'additif LiNO_3 s'est avéré performant pour améliorer l'efficacité coulombique et l'autodécharge. En revanche, il n'a eu aucun effet sur la capacité de décharge restituée par les accumulateurs Li/S. Ceci nous a permis de confirmer l'hypothèse d'une limitation des performances du système Li/S par passivation de l'électrode positive.

Enfin, ce phénomène de précipitation des espèces à chaînes courtes en fin de décharge a pu être considérablement diminué, grâce à l'utilisation de solvants de type PEGDME. Ces derniers offrent des propriétés de solvation intéressantes, en raison du grand nombre d'atomes solvatants d'oxygène par molécule d'éther. Ainsi, ils permettent de dissoudre une plus grande quantité de polysulfures à chaînes courtes en fin de décharge, de retarder la précipitation des espèces, et de prolonger donc la décharge. Il convient cependant de trouver un compromis entre propriétés de solvation et de viscosité, puisque l'augmentation de la taille de chaîne du glyme entraîne également une augmentation non négligeable de la viscosité de l'électrolyte. Ainsi, une formulation d'électrolyte à base de PEGDME à 250 g.mol^{-1} pur a permis de restituer près de 1150 mAh.g^{-1} (à C/100), et près de 1100 mAh.g^{-1} lorsqu'utilisé en mélange avec du DIOX (à C/10).

Pour résumer, l'ensemble des travaux présentés dans les chapitres 2 et 3 nous a permis de comprendre davantage le fonctionnement des accumulateurs Li/S, notamment en termes de paramètres limitants pour les performances électrochimiques. Au final, il semble que tous les résultats convergent vers les mêmes conclusions:

- La capacité de décharge des accumulateurs Li/S est limitée par la quantité d'espèces insolubles qui peuvent précipiter en fin de décharge à la surface de l'électrode positive. Cette quantité est dépendante de la solubilité des espèces dans l'électrolyte, et de la surface d'électrode positive accessible.
- La tenue en cyclage des accumulateurs Li/S n'est pas bonne, en raison de la dissolution de la matière active. Cette dernière induit d'importants changements dans la morphologie de l'électrode positive, et conduit à sa pulvérisation et à une perte considérable de surface active d'électrode en cyclage, notamment au cours des premiers cycles.

Ces deux conclusions majeures nous permettent d'introduire le chapitre 4, dans lequel nous proposons le développement d'architectures alternatives pour accumulateurs Li/S, visant à augmenter la capacité et la tenue en cyclage de ces systèmes. En particulier, une architecture d'électrode positive alternative est proposée, basée sur l'utilisation de collecteurs de courant poreux, et présentant une morphologie stable en cyclage.

- ¹⁷⁹ - F. Mizuno, « Fundamental study on rechargeable reaction of lithium-oxygen battery », *Symposium on energy storage beyond lithium ion : Materials perspectives*, Oak Ridge, Etats-Unis, 7-8 octobre 2010
- ¹⁸⁰ - R.D. Rauh, F.S. Shuker, J.M. Marston, S.B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1761-1766
- ¹⁸¹ - C. Lai, X.P. Gao, B. Zhang, T.Y. Yan, Z. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 4712-4716
- ¹⁸² - W. Zheng, Y.W. Liu, X.G. Hu, C.F. Zhang, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 1330-1335
- ¹⁸³ - H.S. Ryu, H.J. Ahn, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho, T.H. Nam, J.U. Kim, G.B. Cho, *J. Power Sources*, **163** (2006) 201-206
- ¹⁸⁴ - Y. Gofer, M. Ben-Zion, D. Aurbach, *J. Power Sources*, **39** (1992) 163-178
- ¹⁸⁵ - D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 95-111
- ¹⁸⁶ - K. Xu, C.A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) L70-L72
- ¹⁸⁷ - H. Honbo, H. Momose, *J. Electroanal. Chem.*, **638** (2010) 269-274
- ¹⁸⁸ - F. Croce, G.B. Appetecchi, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, E. Cazzanelli, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 1441-1446
- ¹⁸⁹ - M.H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 1164-1169
- ¹⁹⁰ - J. Saunier, F. Alloin, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **43** (2005) 3665-3673
- ¹⁹¹ - W.A. Henderson, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 13177-13183
- ¹⁹² - C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, *Non-radical polymerization*, **15**, Elsevier, (1976)
- ¹⁹³ - M. Armand, W.S. Howells, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 5536-5539
- ¹⁹⁴ - T. Ishizone, R. Kato, Y. Ishino, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **24** (1991) 1449-1454
- ¹⁹⁵ - J.S. Foos, S.M. Erker, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1724-1726
- ¹⁹⁶ - Y. Yang, F. Mikes, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **38** (2005) 5841-5843
- ¹⁹⁷ - <http://www.novolyte.com/energy-storage/purolyte-electrolytes.aspx>
- ¹⁹⁸ - R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1385-A1389
- ¹⁹⁹ - G.B. Appetecchi, F. Croce, F. Ronci, B. Scrosati, F. Alessandrini, M. Carewska, P.P. Prosini, *Ionics*, **5** (1999) 59-63
- ²⁰⁰ - A. Pal, R.K. Bhardwaj, G. Dass, *Int. J. Thermophys.*, **22** (2001) 769-787
- ²⁰¹ - A. Conesa, S. Shen, A. Coronas, *Int. J. Thermophys.*, **19** (1998) 1343-1358
- ²⁰² - F.P. Ballistreri, C.G. Fortuna, G. Musumarra, D. Pavone, S. Scirè, *ARKIVOC*, **xi** (2002) 54-64

4 Architectures alternatives pour accumulateurs Li/S

L'ensemble des travaux présentés dans les chapitres 2 et 3 a permis de mettre en évidence les principales raisons de la faible capacité de décharge et mauvaise tenue en cyclage des accumulateurs Li/S. Pour remédier à ces problèmes, nous proposons, dans ce chapitre, une architecture d'électrode positive alternative aux électrodes composites de soufre conventionnelles (cf. paragraphe 2.1.1). Ce chapitre est également l'occasion de présenter une partie de nos avancées réalisées sur le prototypage d'accumulateurs Li/S. Dans un premier temps, nous commençons par présenter cette architecture alternative d'électrode positive.

4.1 Architecture alternative pour électrodes positives

Il a été mis en évidence, dans les deux chapitres précédents, le souci majeur de dégradation de la morphologie de l'électrode positive composite en cyclage, et de sa trop faible surface spécifique. Par conséquent, la suite de nos travaux a consisté en la recherche d'une géométrie d'électrode positive, présentant à la fois une surface spécifique importante, et une morphologie suffisamment robuste en cyclage. Pour ce faire, une architecture particulière d'accumulateurs Li/S a été adoptée: la cellule Li/S « tout-liquide ». Le principe de ce système est présenté dans le paragraphe suivant.

4.1.1 Démarche expérimentale - Description d'une cellule « tout-liquide »

Afin de conférer à l'électrode une surface spécifique et une tenue en cyclage suffisantes, une architecture d'accumulateurs Li/S « tout-liquide » a été adoptée. Un schéma de principe du système est présenté sur la Figure 4-1, et est détaillé par la

suite. Sur cette figure, les deux systèmes que nous avons testés au cours de ces travaux sont comparés: une architecture conventionnelle de type électrode composite, composée de soufre, de noir de carbone et de liant polymère, ainsi que l'architecture alternative dont il est question dans ce chapitre.

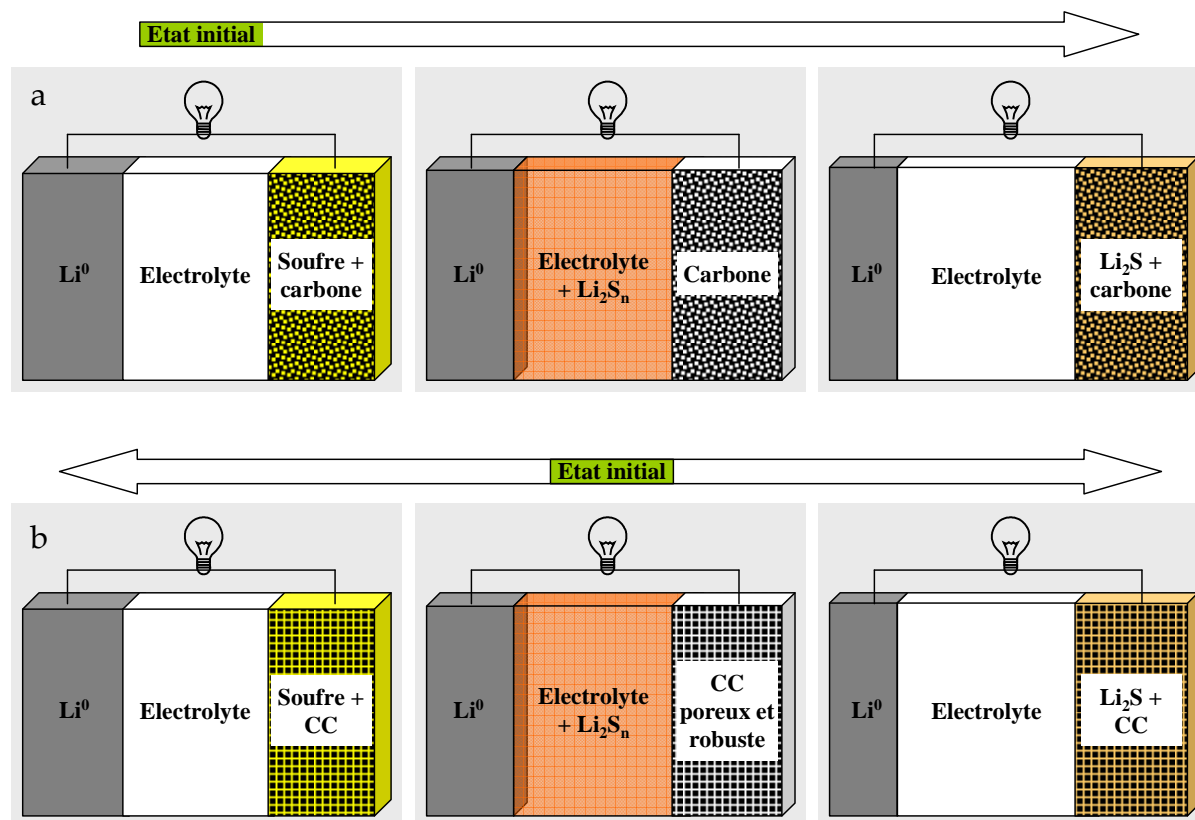


Figure 4-1. Schéma de principe d'un accumulateur Li/S « tout-liquide » (b), comparé à un système conventionnel (a). Dans ce système alternatif, la matière active provient de l'électrolyte (polysulfures de lithium), tandis que l'électrode positive ne se compose plus que d'un collecteur de courant (CC) poreux.

Sur la figure (a), le principe d'un accumulateur Li/S conventionnel, consistant en l'utilisation d'une électrode positive composite (soufre élémentaire + carbone + liant), d'un électrolyte liquide à base d'éthers et d'une électrode négative de lithium métal, est présenté. Dans cette géométrie, l'état initial du système est caractérisé par la présence de soufre à l'électrode positive, et de lithium à l'électrode négative. Au cours de la décharge, la matière active se dissout dans l'électrolyte, et la morphologie de l'électrode positive change. Il s'en suit alors une perte de surface spécifique et une chute de la capacité de décharge. Par conséquent, cette géométrie n'est pas satisfaisante en termes de tenue en cyclage.

Pour remédier à ces problèmes, une architecture alternative d'accumulateurs Li/S, présentée sur la Figure 4-1-b, a été étudiée, et diffère d'un système classique sur plusieurs points. Tout d'abord, la matière active soufrée ne se trouve pas initialement dans l'électrode positive composite, mais dans l'électrolyte sous forme de

polysulfures de lithium dissous. Autre différence, l'électrode positive est alors composée, à l'état initial, uniquement d'un collecteur de courant, et non de soufre, de noir de carbone, de liant et d'un feuillard métallique. Il est alors possible de choisir n'importe quel type de collecteur de courant, pourvu que celui-ci soit suffisamment conducteur électronique.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation de collecteurs poreux, métalliques ou carbonés, offrant une surface développée importante et une structure robuste. Nous espérons, au travers du choix de telles électrodes collectrices, augmenter la quantité de matière active pouvant précipiter en fin de décharge par unité de surface d'électrode positive, et accroître ainsi la capacité de décharge des accumulateurs Li/S correspondants. De plus, ces collecteurs ont été choisis de telle sorte qu'ils présentent une morphologie suffisamment stable tout au long du cyclage, et ce malgré la succession des étapes de dissolution/précipitation de la matière active. Leur structure poreuse ne contenant pas initialement de soufre, elle ne subit donc pas d'effondrement en début de décharge par dissolution de la matière active. Ainsi, nous espérons que ces électrodes collectrices serviraient de matrice au dépôt de matière active en fin de charge et de décharge, et permettraient d'assurer la restitution d'une capacité de décharge stable en cyclage.

Autre avantage non négligeable, la source de lithium est, dans cette géométrie particulière, contenue dans l'électrolyte sous forme de polysulfures de lithium. Ainsi, le système ne doit donc pas nécessairement comprendre d'électrode négative de lithium métal, ce dernier pouvant alors être remplacé par du graphite ou du silicium par exemple. Par conséquent, l'utilisation de cette géométrie particulière ouvre la possibilité de réaliser des accumulateurs lithium-ion/soufre (ou Li-ion/S), et permet donc de combiner les avantages d'une électrode de soufre de grande capacité, avec une électrode (positive ou négative) plus sécuritaire que le lithium métal.

Puisque la source de soufre est contenue dans l'électrolyte, les performances électrochimiques des accumulateurs sont donc reliées à la composition de celui-ci. Or, la quantité de polysulfures de lithium solubles dans les électrolytes de type éther est importante, et peut aller jusqu'à 10 mol.L^{-1} selon Rauh *et al.*⁴⁶ Ainsi, ce genre de système n'est *a priori* pas limité en termes de capacité pratique (dissolution à $1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow 21 \text{ mAh.cm}^{-2}$, contre $3,5 \text{ mAh.cm}^{-2}$ environ pour une électrode classique). La capacité du système est donc essentiellement limitée par la surface spécifique des collecteurs employés en tant qu'électrode positive.

Initialement constitué de polysulfures de lithium, le système de départ se trouve à l'état partiellement déchargé (état de décharge dépendant de la composition de l'électrolyte en polysulfures). Ainsi, il convient de réaliser un premier cycle pour obtenir le système à l'état complètement chargé.

Après une présentation de la cellule Li/S « tout-liquide », les collecteurs de courant utilisés dans cette géométrie sont décrits dans le paragraphe suivant.

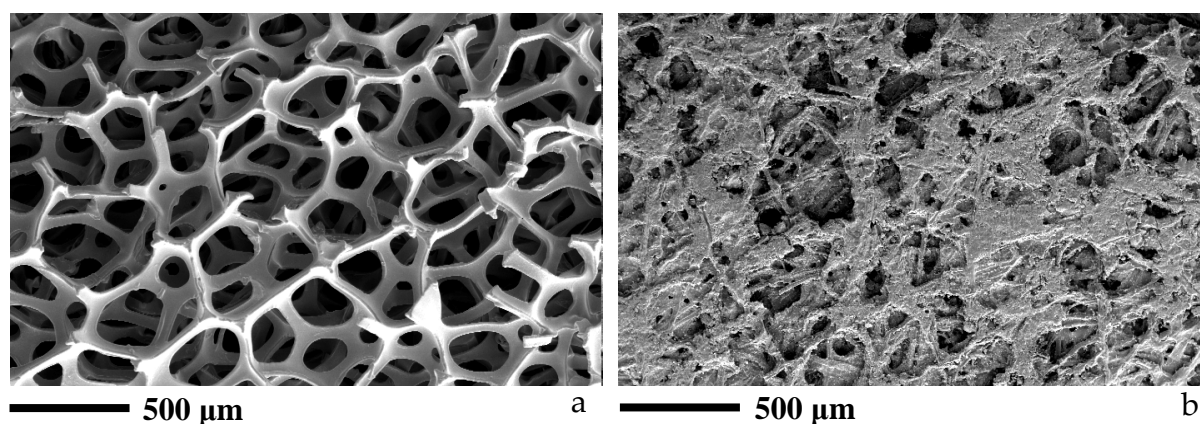
4.1.2 Collecteurs de courant alternatifs pour cellules « tout-liquide »

Pour assurer la fonction d'électrode positive dans l'architecture « tout-liquide » dont il est question, un collecteur de courant poreux, et présentant une structure stable en cyclage, a été utilisé. Différents matériaux ont été testés au cours de ces travaux. Une liste de leurs principales caractéristiques est présentée dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1. Principales caractéristiques des collecteurs de courant (CC), utilisés dans cette géométrie alternative d'accumulateurs Li/S.²⁰³

Nom des CC	Grade et fournisseur des CC	Epaisseur des CC* / μm	Surface spécifique des CC (BET) [†] / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Mousse de Ni	Incofoam®, Inco	1700	0,033 [‡]
Mousse de C	SR Carbon plate®, Showa Denko	2000	0,19
Non-tissé de C	GDL-H2315®, Freudenberg	210	-§
Nanotube de carbone (NTC) orientés	CEA-LITEN	35 (hors substrat Si/Al)	120

Les images MEB de ces collecteurs sont présentées sur la Figure 4-2.



* Données fournisseur

† Les valeurs de surface spécifique rapportées dans cette étude sont très faibles, à considérer donc avec prudence. Cependant, nous avons choisi de les discuter tout de même, afin d'expliquer les différences obtenues d'un collecteur de courant à un autre.

‡ D'après les résultats de Fuller *et al.*

§ En dessous de la limite de détection.

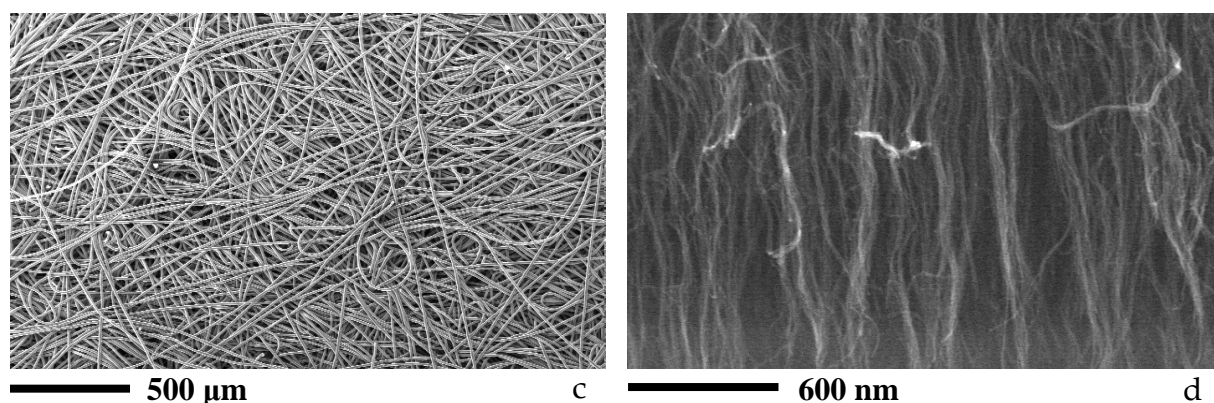


Figure 4-2. Images MEB (Philips, XL30 et Leo, 1530) des différents collecteurs de courant utilisés dans cette étude. Les clichés ont été réalisés sur les collecteurs de courant bruts, c'est-à-dire avant cyclage. En haut à gauche (a), collecteur mousse de nickel (échantillon gracieusement fourni par Inco). En haut à droite (b), collecteur mousse de carbone (échantillon gracieusement fourni par Showa Denko). En bas à gauche (c), collecteur non-tissé de carbone (gracieusement fourni par Freudenberg). En bas à droite (d), collecteur NTC orientés (gracieusement fourni par l'équipe de J. Dijon, du CEA-LITEN de Grenoble).

Une mousse de nickel, de grade Incofoam®, habituellement utilisée dans les accumulateurs au nickel, et gracieusement fournie par la compagnie Inco,²⁰⁴ a été utilisée au cours de cette étude. Ce collecteur présente une structure très poreuse (allant jusqu'à 97% de porosité), qui permet d'envisager une bonne pénétration de l'électrolyte dans les pores de l'électrode. La porosité de cette structure est ouverte, avec une taille de pores relativement large (de l'ordre de 100-500 µm), tandis que la surface spécifique offerte par ce type de collecteur ($0,033 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) n'est pas très importante. En revanche, nous pouvons imaginer que la structure monolithique de ce type de collecteur rende sa morphologie relativement stable en cyclage. Concernant l'épaisseur des collecteurs fournis, celle-ci était de l'ordre de 1,7 mm.

La mousse de carbone, de grade « SR carbon plate® », et gracieusement fournie par la compagnie Showa Denko,⁷⁷ a également été utilisée au cours de cette étude. Ce collecteur présente une porosité moins importante (de 40 à 70% de porosité selon le fournisseur). En outre, les porosités sont plus petites et moins ouvertes que celles de la mousse de nickel, comme en témoignent les images MEB présentées sur la Figure 4-2. La surface spécifique de ce type de collecteur est légèrement supérieure à celle de la mousse de nickel, de l'ordre de $0,19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ainsi, nous comptons sur cette augmentation de surface, pour obtenir une capacité de décharge plus importante. Concernant l'épaisseur des collecteurs fournis, celle-ci était de l'ordre de 2 mm.

De même, un non-tissé de fibres de carbone a été employé dans cette étude, de grade GDL-H2315®, gracieusement fourni par Freudenberg. Ce collecteur, composé d'un enchevêtrement de fibres de carbone graphite, ne présente pas une surface spécifique importante (en dessous de la limite de détection de l'appareil BET). En revanche, visuellement flexible, nous pensons que ce papier de fibres enchevêtrées pourrait

permettre d'obtenir un collecteur relativement souple et adaptable aux cycles de précipitation/dissolution. En outre, l'épaisseur des collecteurs ainsi fournis était beaucoup plus fine, de l'ordre de 210 μm seulement.

Enfin, le dernier collecteur étudié différait des précédents dans le sens où il n'était pas commercial. Des substrats de nanotubes de carbone (NTC) orientés perpendiculairement au support, ont été synthétisés et gracieusement fournis par l'équipe de Jean Dijon (CEA-LITEN de Grenoble), et employés en tant que collecteurs de courant. Plus exactement, ces échantillons se composaient de substrats de Si/Al, sur lesquels une croissance de NTC avait été réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (à partir d'un catalyseur de fer). Ainsi, des « tapis » de NTC orientés, relativement denses (8.10^{11} NTC.cm⁻²), ont pu être obtenus par ce procédé. Dans notre cas, il s'agissait de NTC multiparois, de 5 nm de diamètre environ, et de longueur approximative de 35 μm . Au total, l'épaisseur du collecteur (NTC + substrat) était de l'ordre de 1 mm environ. Sur le cliché MEB, nous ne visualisons pas les NTC individualisés, mais plutôt des paquets de NTC. En effet, les tubes ont tendance à s'agglomérer, et former des fagots de 15 nm de diamètre environ, espacés de 60 nm environ (fonction de la densité de NTC par unité de surface). Néanmoins, malgré cette agrégation partielle des nanotubes, la surface spécifique de ces collecteurs de courant est importante, de l'ordre de 120 m².g⁻¹ (contre 350 m².g⁻¹ estimé en l'absence d'agglomération). Ainsi, nous pensions pouvoir atteindre la capacité théorique du soufre.

Après description des collecteurs de courant, de leurs principales caractéristiques et de leurs avantages/inconvénients, nous présentons, dans le paragraphe suivant, leurs performances électrochimiques en cellules Li/S « tout-liquide ».

4.1.3 Performances électrochimiques des cellules « tout-liquide »

4.1.3.1 Protocole de tests électrochimiques

Les différents collecteurs de courant, mentionnés ci-dessus, ont été testés en piles boutons 2-électrodes, selon le mode de préparation décrit dans le paragraphe 2.1.1.3. Une représentation schématique du montage est donnée sur la Figure 4-3.

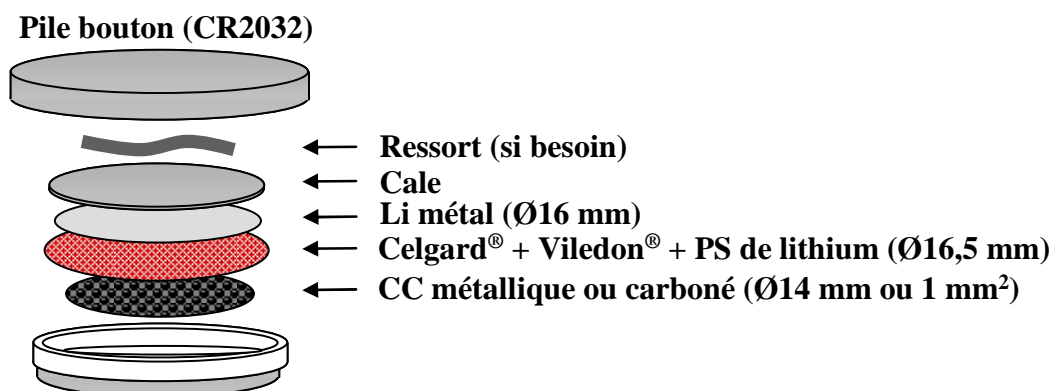


Figure 4-3. Représentation schématique d'un montage pile bouton 2-électrodes, utilisé pour le test des collecteurs de courant en cellules « tout-liquide ». PS = polysulfures de lithium, dissous dans un électrolyte à base d'éthers. CC = collecteur de courant (Ø 14 mm dans le cas des mousses de carbone/nickel et du non-tissé de carbone - 1 mm × 1 mm pour le substrat de NTC orientés).

Deux solutions de polysulfures de lithium (à 1 mol.L⁻¹ d'équivalent Li₂S₆ ou Li₂S₈) ont été préparées par réaction chimique de soufre (Aldrich, « refined », -100 mesh) et de lithium métal (Chemetall, Battery grade, 135 µm d'épaisseur) dans du TEGDME ou du PEGDME (M_w = 250 g.mol⁻¹). Les solutions finales, homogènes et de couleur marron, ont ensuite été mélangées avec du DIOX, afin d'obtenir un ratio glyme/DIOX de 50/50 en volume, et une concentration en polysulfures de lithium de 0,5 mol.L⁻¹. Du sel de LiTFSI a également été ajouté à 1 mol.L⁻¹, ainsi que du sel de LiNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹. Plus précisément, les deux compositions d'électrolyte suivantes ont été préparées:

- LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + LiNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ + Li₂S₆ 0,5 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50
- LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + LiNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ + Li₂S₈ 0,5 mol.L⁻¹ + PEGDME/DIOX 50/50

Aucun ressort n'a été utilisé pour l'assemblage des collecteurs de mousse de nickel et de carbone. Ces derniers, très épais, ont permis d'assurer par eux-mêmes le contact entre tous les composants de l'accumulateur.

Fixant la capacité théorique de l'accumulateur, le volume d'électrolyte injecté dans le séparateur a nécessité des ajustements. Afin de connaître précisément la quantité de polysulfures de lithium introduite dans les piles boutons, le volume d'électrolyte a été arbitrairement fixé à 50 µL, afin de limiter les pertes de liquide au sertissage (soit 8 mAh par pile bouton). Pour assurer un mouillage complet des composants (électrodes + séparateurs), cette quantité a également été complétée par 100 µL d'électrolyte, de même composition mais sans polysulfures.

Les cellules Li/S « tout-liquide » ainsi obtenues ont ensuite été cyclées en mode galvanostatique, à C/100 et 20°C. Les performances électrochimiques sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.1.3.2 Performances électrochimiques des cellules « tout-liquide »

Partant d'un électrolyte TEGDME/DIOX, nous avons testé les collecteurs de mousse de nickel et de non-tissé de carbone. Leurs performances électrochimiques sont présentées sur la Figure 4-4, et comparées avec les résultats obtenus, dans les mêmes conditions de cyclage, pour une électrode positive composite (électrolyte sans polysulfures dans ce cas).

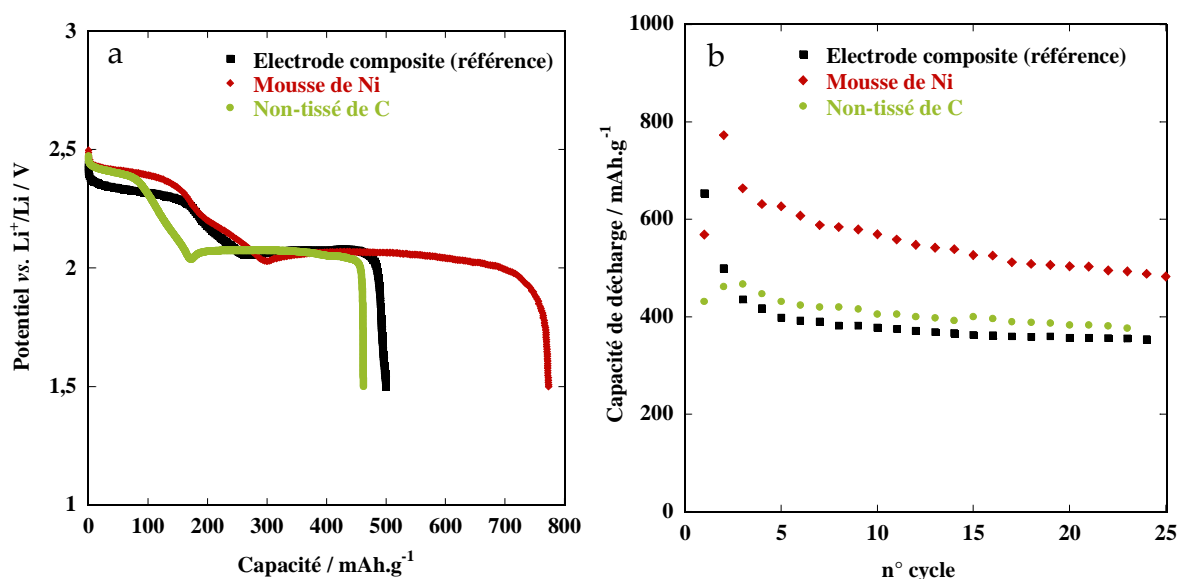


Figure 4-4. Performances électrochimiques (profil de deuxième décharge à gauche (a), tenue en cyclage à droite (b)) d'accumulateurs Li/S, préparés en cellules « tout-liquide » à partir de différents collecteurs de courant poreux. Pour comparaison, les performances d'une électrode composite de formulation classique (80/10/10, enduite à 100 μm), cyclée dans les mêmes conditions (pas de polysulfures de lithium dans l'électrolyte dans ce cas), sont également présentées sur la figure. Les piles boutons ont été cyclées dans un électrolyte à base de TEGDME/DIOX 50/50, LiTFSI 1 mol.L^{-1} , et LiNO_3 0,1 mol.L^{-1} . Pour la cellule « tout-liquide », des polysulfures de lithium ont été dissous dans l'électrolyte (0,5 mol.L^{-1} d'équivalent Li_2S_6 , 50 μL d'électrolyte, soit une capacité de 8 mAh par pile bouton).

La capacité de deuxième décharge** (a) dépend de la nature du collecteur de courant utilisé, et peut logiquement être reliée à la surface spécifique de l'électrode (ou plus exactement du collecteur). En effet, la mousse de nickel présente une surface spécifique de l'ordre de 0,033 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, supérieure à celle du non-tissé (pas mesurable en pratique, et donc vraisemblablement inférieure à 0,01 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Par conséquent, une quantité plus importante de produits de décharge peut se déposer à la surface du collecteur de nickel par rapport au non-tissé, et la passivation totale de l'électrode positive est moins rapide. Ainsi, la capacité de décharge obtenue pour la mousse de

** La capacité de décharge est toujours définie en mAh.g^{-1} , la quantité de soufre faisant référence à la quantité de polysulfures introduits dans l'électrolyte.

nickel est supérieure à celle du non-tissé de carbone (780 mAh.g^{-1} , contre seulement 470 mAh.g^{-1} pour le non-tissé de carbone).

En revanche, il semble que la tendance soit inversée en termes de tenue en cyclage (b), puisque 80% de la capacité initiale sont restitués après 20 cycles pour le non-tissé de carbone, tandis que seuls 64% de cette capacité sont restitués dans le cas de la mousse de nickel.

La différence de tenue en cyclage observée peut être reliée à la différence de morphologie entre la mousse de nickel et le non-tissé de carbone. En effet, la mousse de nickel est constituée d'un matériau monolithique, relativement rigide, tandis que le non-tissé est constitué d'un papier de carbone flexible. Il est donc probable qu'un support flexible s'adapte plus facilement aux cycles de dissolution/précipitation de la matière active, et que la souplesse du réseau de fibres interconnectées offre une tolérance plus grande aux changements de morphologie de l'électrode positive en cyclage.

Quoiqu'il en soit, les performances obtenues pour ces deux collecteurs sont supérieures à celles obtenues pour l'électrode composite classique, puisque cette dernière ne permet de restituer que 50% de la capacité initiale après 20 cycles. En outre, la chute de capacité de l'électrode composite est beaucoup plus rapide, et se produit majoritairement lors des tous premiers cycles.

En conclusion, ce type de collecteur ne permet pas forcément d'améliorer la capacité pratique des accumulateurs Li/S, comme le prouvent les résultats obtenus pour le non-tissé de carbone. Tout est fonction de la surface spécifique du support collecteur, paramètre qui peut donc être varié à souhait. Cependant, cette géométrie particulière d'électrode positive permet d'augmenter de manière significative la tenue en cyclage des accumulateurs Li/S, grâce à leur capacité à tolérer les changements d'état de la matière active, et à conserver une morphologie stable en cyclage. Ainsi, cette architecture d'accumulateurs Li/S semble relativement prometteuse, et peut permettre d'améliorer simultanément la capacité de décharge (selon la surface spécifique du collecteur) et la tenue en cyclage.

Nous avons testé, dans un second temps, le collecteur de type mousse de carbone, et comparé ses performances électrochimiques à celles obtenues pour les autres électrodes. A la différence des résultats précédents, ceux-ci ont été obtenus dans un électrolyte à base de PEGDME, permettant d'améliorer encore un peu plus les valeurs de capacité de décharge obtenues en pratique (plus grande solubilité des polysulfures). De même, afin d'augmenter la capacité de première décharge des accumulateurs, la composition de l'électrolyte a été modifiée en équivalent Li_2S_8 (et non en Li_2S_6), ce qui permettait d'introduire la source de soufre dans son état soluble

le plus oxydé. La comparaison des performances obtenues pour les différents systèmes est présentée sur les Figure 4-5 et Figure 4-6.

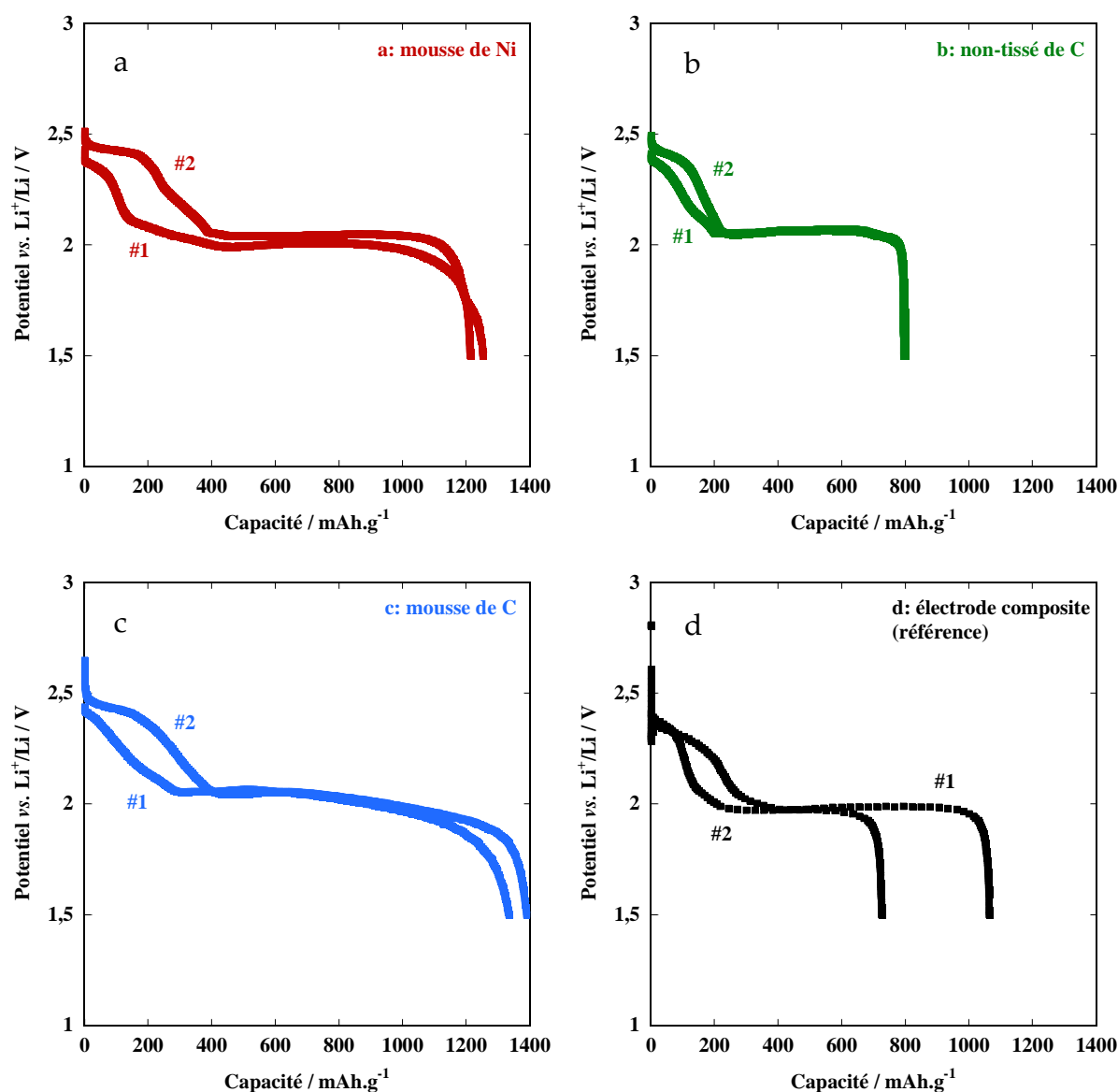


Figure 4-5. Profils de première (#1) et deuxième (#2) décharges d'accumulateurs Li/S, préparés en cellules « tout-liquide » à partir de différents collecteurs de courant poreux (a: mousse de Ni, b: non-tissé de C, c: mousse de C, d: électrode composite (référence)). Les piles boutons ont été cyclées dans un électrolyte à base de PEGDME/DIOX 50/50, LiTFSI 1 mol.L^{-1} et LiNO_3 0,1 mol.L^{-1} . Dans cet électrolyte, des polysulfures de lithium ont été dissous (0,5 mol.L^{-1} d'équivalent Li_2S_8 , 37,5 μL d'électrolyte, soit une capacité de 8 mAh par pile bouton). Le cyclage a ensuite été réalisé à C/100 et 20°C. Pour comparaison, les performances d'une électrode composite de formulation classique (80/10/10, enduite à 100 μm), cyclée à C/10 dans un électrolyte préparé à partir de PEGDME/DIOX en mélange 50/50 et de LiTFSI 1 mol.L^{-1} , sont également présentées sur la figure.

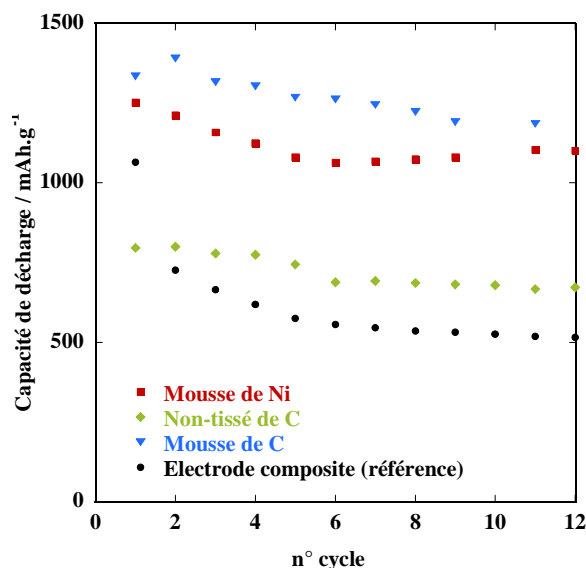


Figure 4-6. Tenue en cyclage d'accumulateurs Li/S, préparés en cellules « tout-liquide » à partir de différents collecteurs de courant poreux. Les piles boutons ont été cyclées dans un électrolyte à base de PEGDME/DIOX 50/50, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et LiNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Dans cet électrolyte, des polysulfures de lithium ont été dissous (0,5 mol.L⁻¹ d'équivalent Li₂S₈, 37,5 μL d'électrolyte, soit une capacité de 8 mAh par pile bouton). Le cyclage a ensuite été réalisé à C/100 et 20°C. Pour comparaison, les performances d'une électrode composite de formulation classique (80/10/10, enduite à 100 μm), cyclée à C/10 dans un électrolyte préparé à partir de PEGDME/DIOX en mélange 50/50 et de LiTFSI 1 mol.L⁻¹, sont également présentées sur la figure.

Les cellules préparées à partir de PEGDME et de Li₂S₈ présentent des valeurs de capacité de première décharge relativement élevées, en comparaison de celles obtenues pour le mélange TEGDME/Li₂S₆. En effet, comme mentionné ci-dessus, le soufre est initialement introduit dans son état soluble le plus oxydé (Li₂S₈), et les cellules correspondantes sont donc presque totalement chargées.

La capacité de décharge restituée par les différents accumulateurs peut être une nouvelle fois reliée à la valeur de la surface spécifique des collecteurs, puisqu'elle suit la tendance non-tissé < mousse de nickel < mousse de carbone. En effet, près de 800 mAh.g⁻¹ sont obtenus pour le non-tissé (< 0,01 m².g⁻¹), puis environ 1200 mAh.g⁻¹ pour la mousse de nickel (~ 0,033 m².g⁻¹), et enfin 1400 mAh.g⁻¹ pour la mousse de carbone (~ 0,19 m².g⁻¹). Ainsi, les meilleures performances électrochimiques sont logiquement obtenues pour le collecteur offrant la plus grande surface d'électrode possible. L'électrode composite classique présente tout de même une capacité de l'ordre de 1100 mAh.g⁻¹ (C/10), ce qui indique que sa surface spécifique initiale est relativement importante.

Nous montrons, encore une fois, que la tenue en cyclage des cellules « tout-liquide » est améliorée. Ainsi, près de 85% de la capacité initiale sont obtenus pour les différents collecteurs après 10 cycles (soit 670 mAh.g⁻¹, 1100 mAh.g⁻¹, 1180 mAh.g⁻¹, respectivement pour le non-tissé de carbone, la mousse de nickel et la mousse de

carbone). En revanche, l'électrode composite classique se caractérise par une chute de capacité rapide, puisque seuls 50% de la capacité initiale sont restitués après 10 cycles (soit 520 mAh.g⁻¹). Ces résultats confirment l'intérêt de ces collecteurs de courant poreux, qui confèrent à l'électrode positive une morphologie stable en cyclage.

Nous avons finalement testé le collecteur de NTC orientés, et comparé ses performances à celles obtenues pour une électrode composite classique. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-7. Les différences observées entre l'électrode composite et ce collecteur de courant original sont flagrantes, et concernent:

- La polarisation du système: les surtensions, induites par l'utilisation du substrat de NTC orientés en tant que collecteur de courant, sont importantes. Les bornes de cyclage ont d'ailleurs dû être étendues à 1,2 et 3,2 V *vs.* Li⁺/Li, respectivement pour la décharge et la charge, afin de voir se dessiner les plateaux caractéristiques de l'accumulateur Li/S.
- La capacité de décharge est, au contraire, bien supérieure à celle restituée par l'électrode composite classique, et l'utilisation des NTC orientés permet de délivrer plus de 1300 mAh.g⁻¹ à régime lent, contre seulement 500 mAh.g⁻¹ pour l'électrode composite.

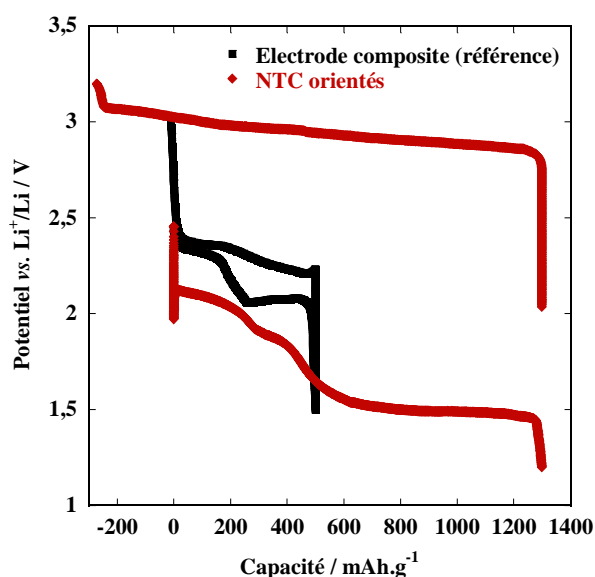


Figure 4-7. Profil de potentiel du deuxième cycle de charge/décharge d'un accumulateur Li/S, préparé en cellule « tout-liquide » à partir d'un collecteur de NTC orientés. Pour comparaison, les performances d'une électrode composite de formulation classique (80/10/10, enduite à 100 μm) sont également présentées sur la figure. Les piles boutons ont été cyclées dans un électrolyte à base de TEGDME/DIOX 50/50, LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et LiNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Pour la cellule « tout-liquide », des polysulfures de lithium ont été dissous dans l'électrolyte (0,5 mol.L⁻¹ d'équivalent Li₂S₆, 50 μL d'électrolyte, soit une capacité de 8 mAh par pile bouton). Le cyclage a été réalisé à C/100 et 20°C.

L'augmentation de la capacité de décharge, par rapport à l'électrode composite, peut être reliée, comme pour les autres collecteurs de courant poreux, à la surface spécifique d'électrode accessible aux polysulfures de lithium. Cependant, cette surface spécifique ($120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ si l'on tient compte de l'agglomération des NTC en fagots) est sensée pouvoir accueillir la totalité des espèces précipitant en fin de décharge, sans atteindre la passivation totale de l'électrode. Ainsi, nous nous attendions à obtenir une capacité proche de la théorie grâce à l'utilisation de ce substrat.

Cependant, la valeur de capacité obtenue est de l'ordre de celles obtenues pour les mousses de nickel et de carbone, alors que la surface spécifique des NTC orientés est plus de 500 fois supérieure à celles des mousses. Le rapport surface spécifique/capacité est donc loin d'être respecté, et la capacité pratique est faible par rapport aux potentialités de ce type de collecteur. Ces résultats peuvent être expliqués par l'arrangement particulier des NTC orientés. En effet, ces derniers sont arrangés de manière dense sur le substrat, et espacés d'environ 5 nm seulement. Par conséquent, il est probable que l'électrolyte, et plus particulièrement les ions (lithium solvate, polysulfures), ne pénètrent pas dans la totalité du collecteur de courant, laissant alors certaines zones de l'électrode électrochimiquement inactives. Cette mauvaise imprégnation du collecteur peut être accentuée par une faible mouillabilité des NTC par les solvants de type éther (tension superficielle d'environ 36 mN.m^{-1} pour le TEGDME).²⁰⁵ Concernant la polarisation importante de la cellule, celle-ci peut également être expliquée par ces problèmes de mouillabilité et de diffusion des sels de lithium dans l'épaisseur de l'électrode.

Ces études restent toujours en cours au laboratoire, en raison de la potentialité de ce genre d'architecture. En effet, il semble possible d'améliorer le mouillage et la diffusion de l'électrolyte au sein de la structure, en travaillant sur les techniques d'imprégnation du collecteur, ou bien en diminuant la densité de NTC par unité de surface de collecteur. Une autre possibilité réside en un changement de l'arrangement des NTC orientés. Les substrats peuvent par exemple être gravés par faisceau d'ions, afin de dessiner des canaux de diffusion au sein de la structure, ou être densifiés par traitement préalable à l'éthanol (plots formés par agglomération des fagots de NTC, laissant des alvéoles entre chaque îlot de l'ordre de $60 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre).

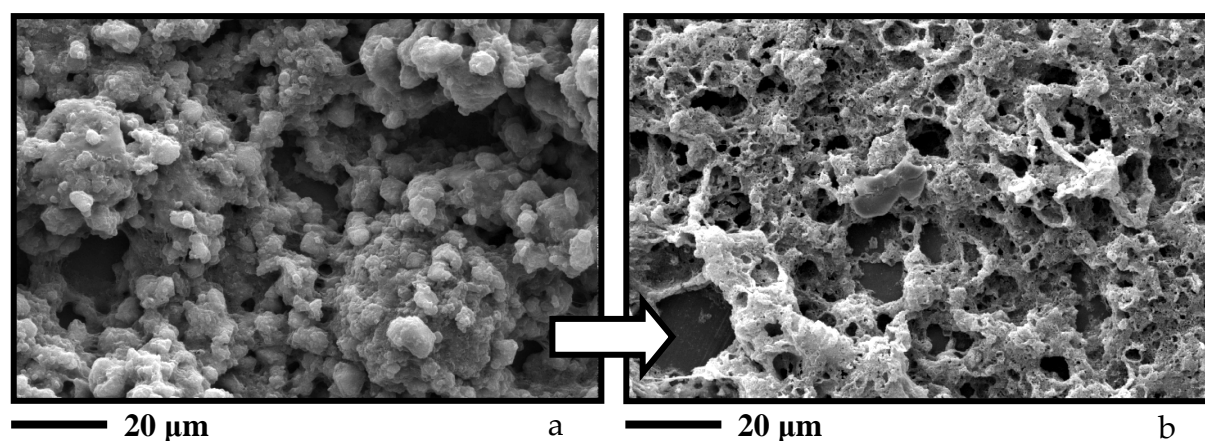
La potentialité de ce collecteur de courant spécifique a pu être établie, preuve en est la capacité de décharge pratique de la cellule Li/S correspondante. Néanmoins, des modifications doivent impérativement être faites, afin de réduire la polarisation conséquente, et améliorer la capacité pratique de cette électrode. Après avoir étudié les performances électrochimiques des différents collecteurs, et avoir mis en évidence leur intérêt en termes de tenue en cyclage, nous avons cherché à observer leur

morphologie après plusieurs cycles, et à évaluer leur dégradation. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.1.3.3 Etude *post-mortem* des collecteurs de courant

Il est apparu, à la suite des chapitres 2 et 3, que la chute de capacité des accumulateurs Li/S était essentiellement due aux changements de morphologie et à la perte conséquente de surface active de l'électrode positive. Nous avons donc souhaité observer la morphologie de ces électrodes collectrices après cyclage, afin de les comparer avec celle d'une électrode composite classique. Pour ce faire, des piles boutons ont été cyclées à C/100 pendant 10 cycles. Puis, celles-ci ont été ouvertes, les collecteurs de courant ont été récupérés, lavés au TEGDME (2 mL par collecteur) puis observés au MEB. Les clichés ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 4-8.

Les clichés (a) et (b) permettent d'illustrer les modifications importantes de la structure d'électrode composite en cyclage (cf. paragraphe 2.1.4.3). Au contraire, la morphologie des collecteurs de type mousse de nickel et non-tissé de carbone (c et d) ne semble pas profondément modifiée par rapport à l'état initial. En effet, comparant les Figure 4-2 et Figure 4-8, nous ne distinguons pas de modification notable en ce qui concerne la structure de ces collecteurs poreux après cyclage. Ceci nous permet de conclure quant à leur capacité à s'adapter aux cycles de dissolution/précipitation, ce qui leur permet de conserver plus ou moins la même surface spécifique tout au long des cycles. Ainsi, la quantité de Li_2S pouvant être déposée en fin de décharge sur l'électrode positive reste plus ou moins constante, de même que la capacité de décharge des accumulateurs correspondants.



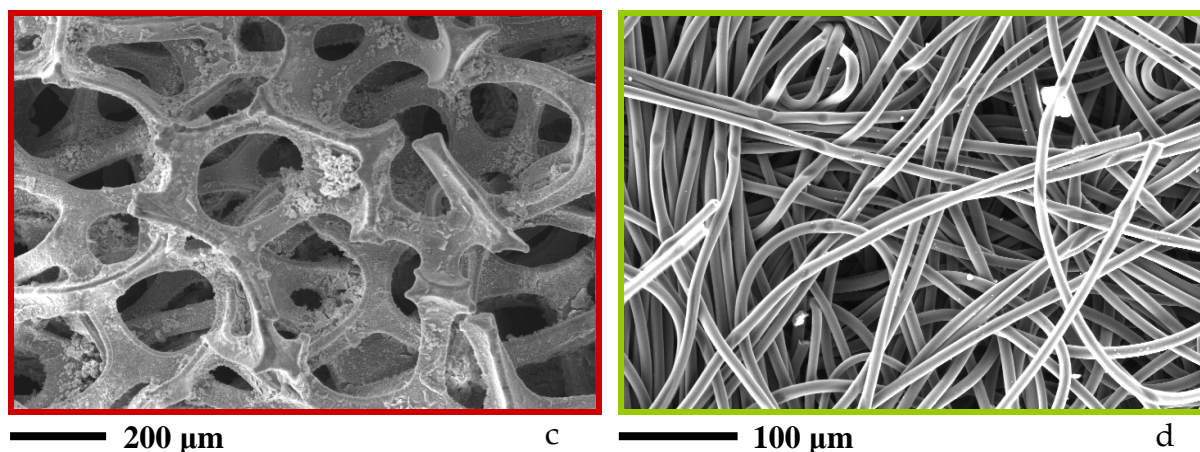


Figure 4-8. Images MEB (Philips, XL30) des différentes électrodes positives (électrode composite et collecteurs de courant). Pour comparaison, la morphologie initiale de l'électrode composite de soufre avant cyclage est également présentée. En haut à gauche (a), morphologie initiale de l'électrode composite de soufre avant cyclage. En haut à droite (b), morphologie de l'électrode composite de soufre après 10 cycles. En bas à gauche (c), collecteur mousse de nickel après 10 cycles. En bas à droite (d), collecteur non-tissé de carbone après 10 cycles.

4.1.4 Conclusion

L'intérêt de ces collecteurs de courant métalliques ou carbonés a été prouvé au cours de cette étude. Il semble que l'utilisation de structures poreuses permette d'offrir une morphologie d'électrode positive plus stable en cyclage, et donc d'améliorer significativement la cyclabilité des accumulateurs Li/S.

Certains collecteurs, présentant une surface développée plus importante que celle d'une électrode composite de soufre, comme les mousses de nickel et de carbone, permettent d'améliorer de manière non négligeable la capacité de décharge des accumulateurs, en retardant le phénomène de passivation totale de l'électrode positive. En revanche, d'autres collecteurs, comme le non-tissé de carbone, permettent essentiellement d'améliorer la cyclabilité des accumulateurs, en raison de leur flexibilité et donc de leur capacité à pallier les changements d'état de la matière active en cyclage.

Les collecteurs de courant utilisés dans cette étude étaient des échantillons commerciaux, et leurs propriétés, notamment en termes de porosité, épaisseur et surface spécifique, n'ont donc pas pu être modulées à souhait. Ainsi, il conviendrait maintenant de développer des collecteurs de courant « à façon », afin, notamment, d'atteindre les valeurs de porosité et de surface spécifique optimales. De même, l'épaisseur des échantillons pourrait être mieux contrôlée, afin de limiter les courts-circuits fréquents obtenus pour les mousses épaisses de nickel et de carbone. Pour cela, nous pouvons nous inspirer des procédés sol-gel, pour lesquels la littérature est abondante, et qui permettent de synthétiser « à façon » des structures de porosité et

de surface spécifique variées.²⁰⁶ La géométrie du substrat de NTC orientés semble également prometteuse, en raison de sa grande surface spécifique. Cependant, ces travaux sont à approfondir, afin d'augmenter la porosité de ces structures, et de permettre la diffusion plus facile des ions au sein du collecteur.

Enfin, nous avons mis en avant, dans notre introduction, la possibilité et l'avantage certain de préparer des accumulateurs Li-ion/S, grâce à cette architecture alternative de cellule « tout-liquide ». Cependant, et essentiellement par manque de temps, ce point particulier n'a pas pu être abordé au cours de la thèse. Néanmoins, nous pensons que cet axe de recherche est également un point à considérer avec attention pour la suite des travaux.

Après avoir présenté les résultats concernant les cellules Li/S « tout-liquide », la suite de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats obtenus en prototype Li/S de 1 Ah.

4.2 Prototypages d'accumulateurs Li/S 1 Ah

La majorité des tests électrochimiques des matériaux et électrolytes pour accumulateurs Li/S ont été réalisés en piles boutons, pour des questions de praticité et de quantité de matériaux mis en jeu. En revanche, dans l'optique de concevoir des systèmes de forte densité d'énergie ou de haute tension (prototypes), il est nécessaire de réaliser des cellules électrochimiques de plus grandes dimensions. Pour ce faire, plusieurs cellules électrochimiques sont assemblées: en série (haute tension) ou en parallèle (haute capacité). Cet assemblage peut être bobiné (prismatique ou cylindrique) ou empilé (Figure 4-9 et Figure 4-10).¹²

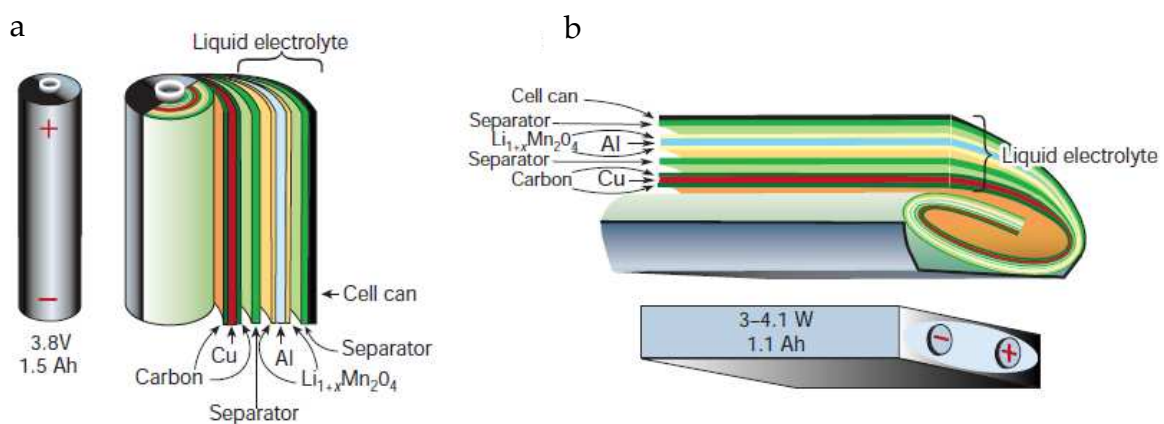


Figure 4-9. Représentation schématique des différentes architectures d'accumulateurs au lithium de type bobinés: bobinage cylindrique (a) ou prismatique (b).¹²

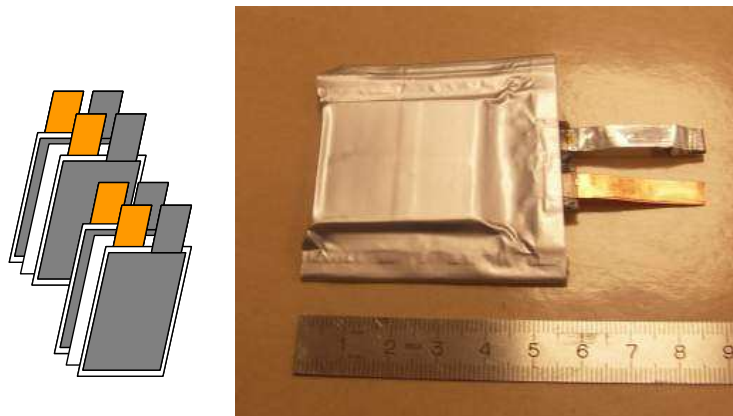


Figure 4-10. Représentation schématique d'une architecture d'accumulateur au lithium empilée.

Pour la réalisation des premiers prototypes, notre choix s'est porté sur la configuration empilée, qui permet un assemblage manuel des composants. Certaines équipes préparent leurs accumulateurs au lithium métal par bobinage des électrodes, comme celle de Sion Power par exemple.²⁰⁷ Cependant, en raison du caractère mou et fragile du lithium métal, l'empilement des éléments a été préféré.

4.2.1 Géométries pile bouton vs. prototype empilé

A la différence des piles boutons, les composants des prototypes sont généralement choisis pour maximiser les densités d'énergie massique et volumique:

- Dans les électrodes: grammage, pourcentage de matière active, surface des électrodes, ...
- Dans l'électrolyte et les séparateurs: épaisseur du séparateur, quantité d'électrolyte, ...
- Dans les connectiques et l'encapsulation des composants: dimensions du boîtier, dimensions et matériaux des collecteurs de courant, ...

En particulier, la quantité d'électrolyte est ajustée au mieux pour permettre un mouillage complet des électrodes et du séparateur, tout en prenant garde de ne pas ajouter de masse inutile dans l'accumulateur. En pratique, la quantité d'électrolyte minimum est majorée d'un excès de 10 à 20 % seulement, afin de pallier les interstices éventuellement présents dans l'accumulateur. Or, cet excès est dérisoire par rapport à l'excès ajouté dans une pile bouton. En effet, ce type de système présente un volume mort important (capot rigide + ressort), qu'il faut donc compenser en introduisant une quantité importante d'électrolyte (excès classique d'environ 500% dans notre cas).

Ainsi, il existe une différence primordiale entre une géométrie pile bouton et un prototype, qui concerne le paramètre électrolyte, mais qui ne semble pas problématique pour les accumulateurs Li-ion conventionnels. En effet, dans ce cas, l'électrolyte joue le rôle de conducteur ionique uniquement, et n'entre pas en jeu dans le mécanisme de décharge. En revanche, il en est tout autrement pour l'accumulateur Li/S, puisque le mécanisme de décharge implique la dissolution de la matière active dans l'électrolyte, qui devient alors un paramètre critique. Nous nous sommes rapidement rendus compte, au cours de nos premiers essais de prototypage, de cette problématique. Tout d'abord, le protocole de réalisation des prototypes Li/S est décrit dans le paragraphe suivant.

4.2.2 Partie expérimentale - Préparation des prototypes 1 Ah et de leurs tests électrochimiques

La préparation des électrodes de soufre épaisses a été détaillée dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.2.3), et n'est donc pas rappelée ici. A partir des enductions bifaces préparées en voie aqueuse, des électrodes de soufre de dimensions 4 cm × 4 cm ont été découpées, et connectées à des pattes d'aluminium collectrices de courant de dimensions 1 cm × 2 cm. Pour l'électrode négative, des feuilles de lithium métal (Chemetall, Battery Grade, 70 µm) ont été découpées (4,15 cm × 4,15 cm, découpe

réalisée en boîte à gants), et connectées à une patte de cuivre collectrice de courant de dimensions 1 cm × 2 cm. Dans ce cas, les électrodes bifaces ont été obtenues en pressant deux par deux les feuilles de lithium ainsi découpées.

Les prototypes Li/S ont été assemblés en salle anhydre (point de rosée à -40°C), en cellules empilées (10 compartiments). Une représentation schématique des cellules préparées est donnée sur la Figure 4-11.

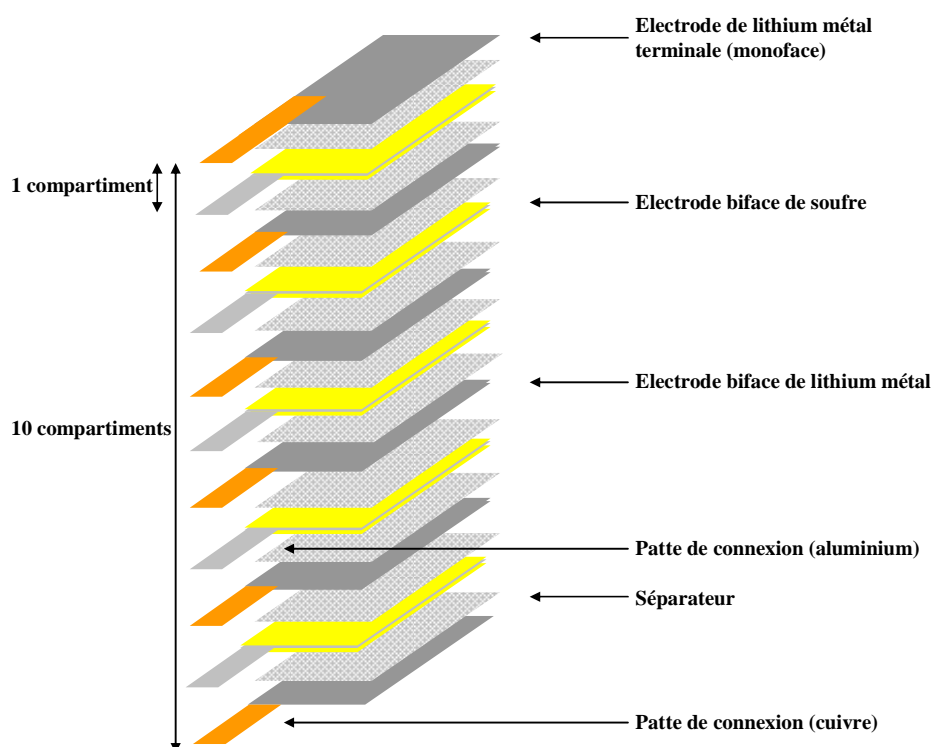


Figure 4-11. Représentation schématique d'un prototype Li/S empilé.

Les prototypes ainsi obtenus présentaient une capacité théorique moyenne de 1 Ah environ (7,2 mg.cm⁻² de soufre, soit un grammage théorique de 12 mAh.cm⁻² environ). Le séparateur de base était composé d'une monocouche de Celgard (Celgard® 2400), et découpé en dimensions 4,3 cm × 4,3 cm. Cependant, ce paramètre a été modulé au cours de ces travaux, afin d'étudier l'impact de la membrane sur les performances électrochimiques du système. L'électrolyte se composait de LiTFSI et de LiNO₃, dissous respectivement à 1 et 0,1 mol.L⁻¹ dans un mélange de TEGDME (ou PEGDME, M_w = 250 g.mol⁻¹) + DIOX à 50/50 en volume.

Après assemblage, les cellules ont été thermoscellées en emballage souple (multicouches polymère/aluminium), activées en boîte à gants par introduction de l'électrolyte (quantité variable), puis enfin cyclées sur banc Arbin, à C/100, 20°C et entre 1,5-3V.

4.2.3 Performances électrochimiques des prototypes 1 Ah

Les premiers tests que nous avons menés visaient à préparer des prototypes Li/S présentant des densités d'énergie massiques les plus importantes possibles. Ainsi, nous avons tout d'abord cherché à diminuer la masse électrochimiquement inactive de nos accumulateurs, et à alléger au maximum le système. Notamment, la nature du séparateur a été modifiée par rapport aux piles boutons, et une monocouche de Celgard® 2400 seule a été employée (couche de Viledon® supprimée). De même, la quantité d'électrolyte à introduire a été calculée *a minima* (quantité permettant le remplissage de la porosité des électrodes et du séparateur + seulement 30% d'excès pour pallier les interstices de la cellule).

Les performances électrochimiques de ce prototype « optimisé » ont été confrontées à celles obtenues en pile bouton, pour une même électrode positive épaisse et un même électrolyte. Cependant, comme en témoigne la Figure 4-12, les performances obtenues en prototype étaient bien inférieures à celles restituées en pile bouton.

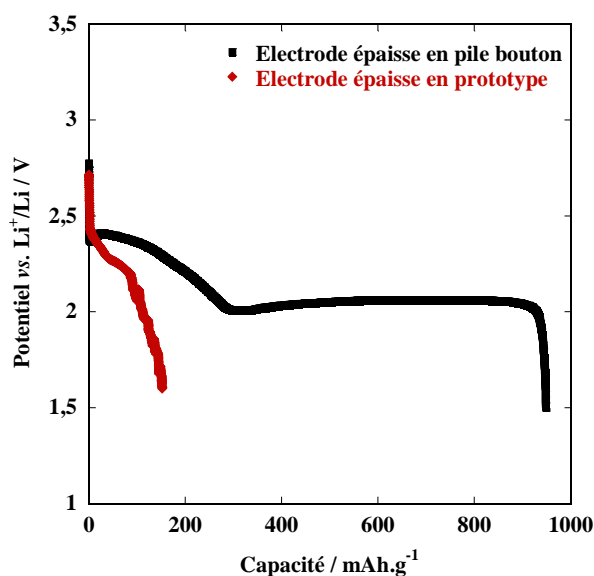


Figure 4-12. Comparaison des performances électrochimiques, en termes de capacité spécifique de première décharge, obtenues en prototype empilé (10 compartiments) et en pile bouton (cellule unitaire), à partir d'une même électrode positive épaisse (E+ S/C/VGCF/liant à 75/10/5/10, 500 μm , cyclage à C/100, 20°C dans LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50). Pour la pile bouton, un double séparateur (Celgard® 2400 + Viledon®) était inséré entre les deux électrodes, et l'électrolyte était introduit en excès de 500%. En revanche, pour le prototype, un simple séparateur (Celgard® 2400) était inséré entre les deux électrodes, et l'électrolyte était introduit en excès de 30% seulement.

La capacité de décharge du prototype, à électrode et électrolyte identiques, est très nettement inférieure à celle obtenue en pile bouton. Celle-ci n'est en effet que d'environ 150 mAh.g⁻¹ en première décharge, contre 950 mAh.g⁻¹ obtenus en pile bouton. Nous expliquons cette différence par le fait que:

- La pile bouton met en jeu un très large excès d'électrolyte et un séparateur bicouche (Celgard® + Viledon®), ce dernier étant alors suffisamment épais et poreux pour contenir une quantité importante d'électrolyte entre les deux électrodes.
- Le prototype met en jeu une quantité d'électrolyte limitée entre les deux électrodes. Or, comme discuté dans les chapitres 2 et 3, l'électrolyte joue un rôle majeur sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S (fixe la solubilité des polysulfures de lithium et la fin de la décharge).

Nous constatons, au travers de cet exemple, l'importance du paramètre électrolyte, d'autant plus marqué pour la géométrie prototype. Par conséquent, nous avons cherché, dans les essais suivants, à moduler la nature du séparateur et la quantité d'électrolyte introduite dans l'accumulateur. Le but était d'offrir une solubilité maximale aux produits de décharge, tout en limitant au maximum les masses inactives introduites dans la cellule.

4.2.3.1 Influence de la quantité d'électrolyte

Afin d'augmenter la solubilité des polysulfures de lithium dans l'électrolyte, notamment en fin de décharge, la quantité d'électrolyte liquide introduite dans les prototypes Li/S a été modulée. Ainsi, l'excès initial de 30% d'électrolyte a été étendu à 100%, tout en conservant un séparateur monocouche de Celgard® 2400. Les performances électrochimiques ainsi obtenues sont comparées sur la Figure 4-13.

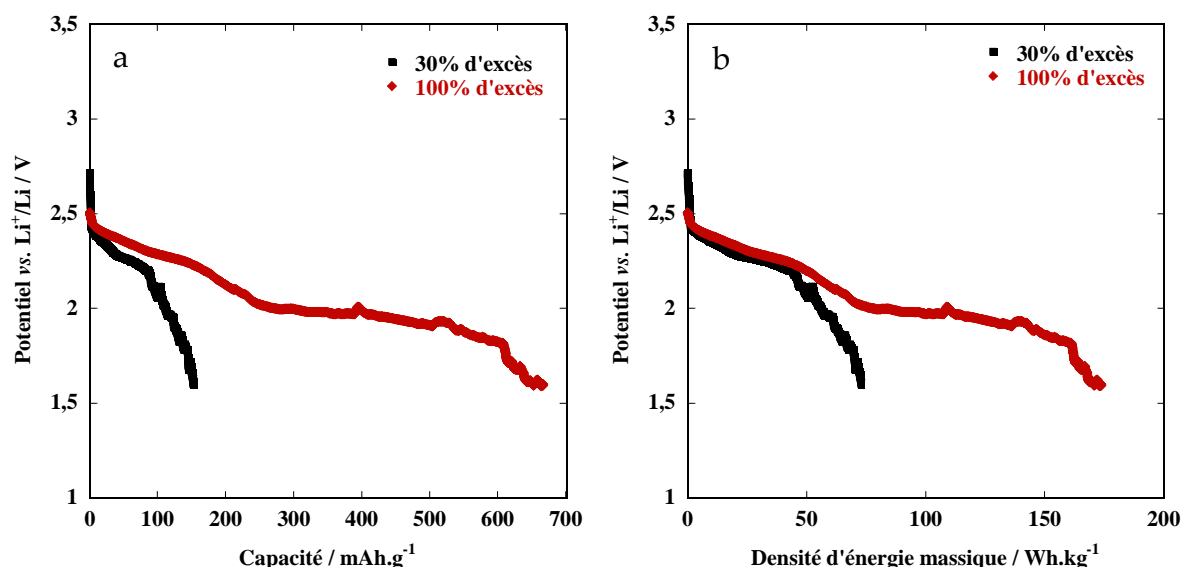


Figure 4-13. Comparaison des performances électrochimiques, en termes de capacité spécifique de première décharge (a) et de densité d'énergie massique (b) des prototypes Li/S empilés (10 compartiments), après introduction ou non d'électrolyte en excès (E+: S/C/VGCF/liant à 75/10/5/10, 500 μm , cyclage à C/100, 20°C dans LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + PEGDME/DIOX 50/50 - Celgard® 2400).

Que ce soit en termes de capacité spécifique de première décharge ou de densité d'énergie massique, l'ajout d'électrolyte en excès améliore de manière significative les performances électrochimiques des prototypes Li/S. Si l'on considère la Figure 4-13-a, qui permet de comparer les performances de l'électrode de soufre en termes de capacité spécifique de stockage, nous constatons que le passage d'un excès de 30 à 100% d'électrolyte permet d'augmenter la capacité de l'électrode de soufre (alors de 670 mAh.g⁻¹, contre seulement 150 mAh.g⁻¹ obtenus pour 30% d'excès). L'effet de l'électrolyte est majoritairement visible sur le second plateau de décharge, là où les polysulfures de lithium sont les moins solubles et commencent à précipiter.

En revanche, si l'on regarde la Figure 4-13-b, qui présente la comparaison des deux systèmes en termes de densité d'énergie massique, nous constatons que le gain par ajout d'électrolyte en excès est moins important (facteur 4 en capacité, contre 2,5 seulement en densité d'énergie). En introduisant une quantité plus importante d'électrolyte dans la cellule, nous augmentons sa masse globale, et pénalisons de ce fait sa densité d'énergie. Cependant, le gain en capacité spécifique de l'électrode, résultant de l'ajout d'électrolyte en excès, compense très largement l'augmentation de masse de la cellule. Ainsi, la densité d'énergie massique de l'accumulateur préparé avec un excès d'électrolyte est largement améliorée (175 Wh.kg⁻¹ de cellule pour un excès de 100%, contre 75 Wh.kg⁻¹ seulement pour un excès de 30%).

Dans les deux cas, nous visualisons, sur les profils de décharge, des irrégularités sur les courbes de potentiel, que nous avons attribuées à l'apparition de microcourts-circuits dans nos cellules. En effet, le séparateur Celgard® 2400 est fin (25 µm). Ainsi, si certaines particules solides se décrochent de l'électrode positive, comme du carbone Super P® par exemple (ce qui est fort probable en raison de la dissolution de la matière active, cf. paragraphe 2.1.4.3), celles-ci se retrouvent alors dans l'électrolyte, et peuvent être amenées à mettre ponctuellement en contact les électrodes négative et positive. Par conséquent, nous avons cherché, dans une seconde étape, à jouer sur la nature du séparateur, afin d'améliorer l'isolation physique des électrodes et de supprimer ces sauts de potentiel. En outre, nous espérons, en optimisant la nature du séparateur, augmenter un peu plus la capacité de décharge de nos accumulateurs, en contenant davantage d'électrolyte entre les deux électrodes. Les résultats sont discutés dans le paragraphe suivant.

4.2.3.2 Influence de la nature du séparateur

Nous avons sélectionné deux types de séparateurs alternatifs au Celgard® 2400, dont les caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2. Principales caractéristiques des séparateurs utilisés dans les prototypes Li/S.

Séparateur	Composition	Épaisseur / μm	Porosité / %
Celgard® 2400	Polypropylène	25	37
Viledon®	Polyoléfines	140	55
Grade C	Fibres inorganiques	< 100	> 70

Deux autres séparateurs ont donc été choisis, et testés pour leurs propriétés de porosité et d'épaisseur intéressantes:

- Un séparateur double couche Viledon® (Freudenberg) + Celgard® 2400. La couche de Viledon® étant beaucoup plus poreuse (55%) et épaisse (140 μm) que le Celgard® 2400, celle-ci a été ajoutée afin de constituer une réserve d'électrolyte supplémentaire.
- Un séparateur en fibres inorganiques, qui présente une porosité plus importante que celle du Viledon®, pour une épaisseur plus fine.

Le Celgard® 2400 présente une structure peu poreuse. En revanche, les séparateurs Viledon® et Grade C se composent de non-tissés de fibres (de polyoléfines ou inorganiques). Ainsi, ces morphologies offrent des porosités et épaisseurs plus importantes par rapport aux séparateurs de type Celgard®. Les performances électrochimiques des prototypes, préparés à partir de ces deux séparateurs alternatifs, sont présentées sur la Figure 4-14.

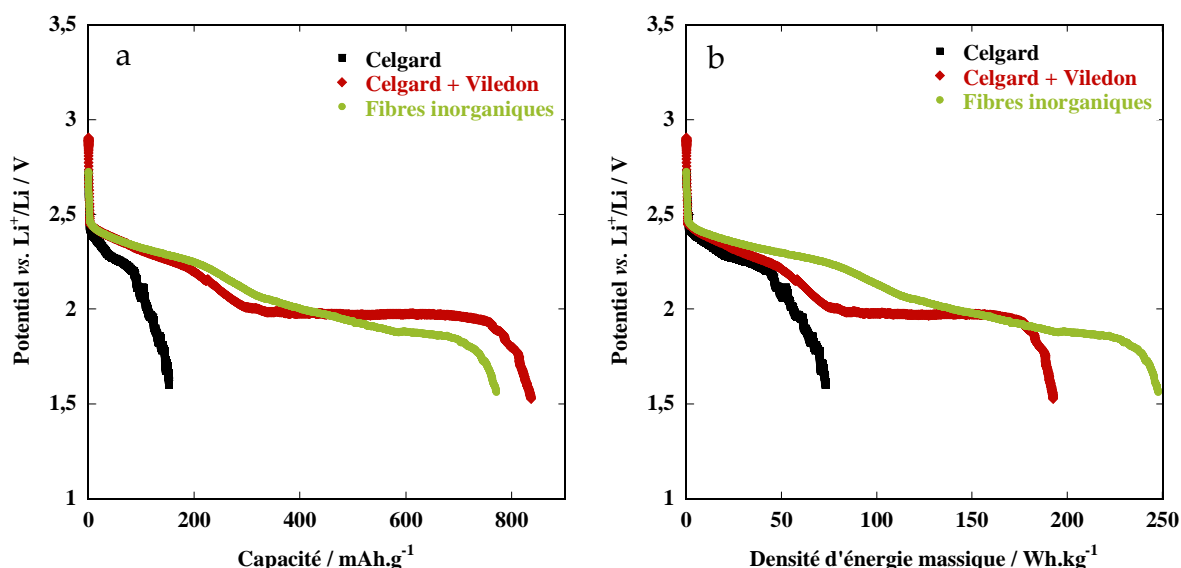


Figure 4-14. Comparaison des performances électrochimiques, en termes de capacité spécifique de première décharge (a) et de densité d'énergie massique (b) des prototypes Li/S empilés (10 compartiments), à partir de différents séparateurs d'électrolyte (E^+ : S/C/VGCF/liant à 75/10/5/10, 500 μm , cyclage à C/100, 20°C dans LiTFSI 1 mol.L^{-1} + PEGDME/DIOX 50/50 - excès d'électrolyte de 30%).

La Figure 4-14-a permet de comparer les séparateurs en termes de capacité spécifique de l'électrode positive en première décharge. Nous constatons que les deux séparateurs alternatifs sont, dans ce cas, plus ou moins équivalents, et permettent tous deux de restituer près de 800 mAh.g^{-1} , soit plus de 4 fois la capacité restituée lors de l'utilisation du Celgard®. Plus particulièrement, nous visualisons l'impact significatif de la nature du séparateur sur la longueur du second plateau de décharge. En effet, étant plus poreux et plus épais, ces deux séparateurs alternatifs permettent de contenir une quantité d'électrolyte plus importante entre les deux électrodes, ce qui a pour effet de retarder la précipitation des polysulfures de lithium à chaînes courtes en fin de décharge, et la passivation totale de l'électrode positive.

En revanche, considérant la Figure 4-14-b, c'est-à-dire les performances en termes de densité d'énergie massique, le séparateur à base de fibres inorganique est plus performant que l'ensemble de séparateurs Viledon® + Celgard®, puisqu'il permet de restituer près de 250 Wh.kg^{-1} , contre 200 Wh.kg^{-1} pour le second. Ces courbes traduisent la différence de morphologie des deux séparateurs. En effet, dans le cas du Viledon® + Celgard®, la membrane séparatrice est relativement épaisse et lourde, tandis que le séparateur de non-tissé de fibres inorganiques est bien plus fin et poreux, donc forcément moins lourd. Par conséquent, même s'il offre les mêmes performances électrochimiques en termes de capacité spécifique que le système Viledon® + Celgard®, le séparateur Grade C permet d'obtenir des densités d'énergie massiques plus élevées.

Concernant les profils de décharge obtenus, nous constatons la disparition des irrégularités de potentiel précédemment notées lors de l'utilisation de Celgard® 2400 seul. Par conséquent, nous pensons que ces séparateurs alternatifs permettent également d'améliorer la séparation physique des électrodes, en augmentant la distance entre les électrodes.

Au travers de ces résultats, nous constatons l'intérêt de travailler sur le séparateur d'électrolyte pour prototypes Li/S. Dans cette optique, il convient de développer des séparateurs les plus poreux possibles, qui permettent d'introduire une quantité importante d'électrolyte entre les deux électrodes, et de retarder la précipitation des espèces en fin de décharge. De même, le séparateur doit être le plus léger possible, afin de limiter la masse inactive introduite dans l'accumulateur. Enfin, l'épaisseur de ce séparateur doit également faire l'objet d'une optimisation. En effet, la membrane ne doit pas être trop fine, afin de présenter une tenue mécanique suffisante, d'éviter les courts-circuits, et d'accueillir une quantité d'électrolyte suffisante. Cependant, elle ne doit pas non plus être trop épaisse, sous peine de pénaliser l'accumulateur en termes de densités d'énergie massique et volumique (effet de la masse), et en termes de performances à haut régime ou basse température (effet de la polarisation).

4.2.4 Conclusion

Nous avons pu constater que le prototypage d'accumulateurs Li/S ne consistait pas en la simple transposition des développements réalisés en piles boutons. A compositions d'électrode positive et d'électrolyte identiques, les performances électrochimiques obtenues en piles boutons sont bien supérieures à celles obtenues en prototypes, en raison de la quantité d'électrolyte introduite en excès. En effet, le mécanisme de décharge des systèmes Li/S nécessite des étapes de dissolution/précipitation de la matière active, et donc l'optimisation des paramètres d'électrolyte. Il convient, par exemple, d'ajouter une quantité d'électrolyte en excès dans l'accumulateur, comme sur le modèle de la pile bouton, afin d'obtenir une capacité de décharge correcte, quitte à pénaliser légèrement l'accumulateur en termes de densité d'énergie massique. De même, un travail sur le séparateur permet de moduler les performances de ces prototypes. Des études sont toujours en cours au laboratoire, afin de poursuivre l'optimisation de ces paramètres d'électrolyte.

4.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de confirmer les conclusions tirées des chapitres 2 et 3, et de mettre en évidence l'importance du phénomène de passivation de l'électrode sur les performances électrochimiques du système Li/S. Ainsi, nous avons pu confirmer l'impact de la surface spécifique de l'électrode positive, ainsi que de la composition de l'électrolyte, sur la capacité de décharge et la tenue en cyclage des accumulateurs.

Le développement d'une architecture alternative d'électrode positive et de cellules « tout-liquide » nous a offert la possibilité d'améliorer les performances électrochimiques des accumulateurs Li/S. En effet, l'utilisation de structures poreuses et conductrices électroniques, en tant qu'électrodes positives d'accumulateurs Li/S, nous a permis de combiner une augmentation de la capacité de décharge avec une amélioration de la tenue en cyclage. Ces progrès ont été attribués au choix de collecteurs bien spécifiques, présentant une surface développée importante. De tels collecteurs permettent ainsi d'augmenter la quantité de matière pouvant précipiter en fin de décharge, et de retarder la passivation totale de l'électrode positive. De plus, l'amélioration de la tenue en cyclage a pu être reliée à l'utilisation d'électrodes collectrices présentant une morphologie stable au cours du cyclage.

Il conviendrait maintenant de développer des structures conductrices « à façon », afin d'atteindre les valeurs de porosité et de surface spécifique optimales. Dans cette optique, l'utilisation de collecteurs de NTC orientés s'est avérée encourageante, mais ce système nécessite encore des améliorations. Enfin, le développement d'accumulateurs Li-ion/S en cellules « tout-liquide » n'a pas été testé au cours de ces travaux, mais laisse présager des perspectives prometteuses pour les accumulateurs Li/S, en termes de sécurité et de cyclabilité. Ainsi, cette voie de recherche serait également à considérer pour la suite des travaux.

Le développement de prototypes Li/S de 1Ah nous a permis de confirmer l'importance de la composition et de la morphologie de l'électrolyte (quantité introduite et nature du séparateur) sur la réponse électrochimique des systèmes Li/S. L'optimisation des paramètres de l'électrolyte est incontournable, afin d'améliorer significativement les performances électrochimiques des prototypes Li/S, et obtenir une densité d'énergie massique attractive.

En conclusion des chapitres 2, 3 et 4, nous avons pu mettre en avant les principales limitations du système Li/S, et apporter des solutions d'amélioration. Cependant, nous avons souhaité, au cours de ces travaux de thèse, nous pencher également sur l'étude plus fondamentale des mécanismes chimiques et électrochimiques se produisant au sein de l'accumulateur Li/S. En effet, il nous semblait crucial de passer

par une étape de compréhension du système, en parallèle de son optimisation, afin de mieux cerner son fonctionnement, ses limitations et ses enjeux. De plus, le mécanisme de réduction du soufre semblait encore controversé d'après la littérature sur le sujet.^{57,60,61,62} Ainsi, nous avons cherché à étudier ce mécanisme de décharge, et les travaux correspondants sont présentés dans le chapitre suivant.

²⁰³ - M.E. Fuller, C.E. Schaefer, J.M. Lowey, *Chemosphere*, **67** (2007) 419-427

²⁰⁴ - <http://www.incosp.com/products/incofoam/>

²⁰⁵ - D. Teeters, R.G. Neuman, B.D. Tate, *Solid State Ionics*, **85** (1996) 239-245

²⁰⁶ - R. Backov, « Chimie intégrative : interdisciplinarité en sciences chimiques », *Techniques de l'Ingénieur*, (2008) RE105

²⁰⁷ - **US 6190426**, W.C. Thibault, E.V. Kanto, Y.M. Gernov, C.S. Dodds, T.A. Skotheim, Moltech, (2001)

5 Etude du mécanisme de décharge d'un accumulateur Li/S - Couplage UV-visible / HPLC / RPE

Nous avons souhaité, au cours de ces travaux, nous intéresser à la compréhension des mécanismes se produisant au sein d'un accumulateur Li/S, en parallèle de son optimisation. Une étude du mécanisme de réduction du soufre a été entreprise, visant à approfondir nos connaissances du système Li/S, et dont les résultats sont présentés dans ce chapitre. Au préalable, le paragraphe suivant confronte quelques données de la littérature à nos données expérimentales, et permet de préciser le contexte de notre démarche.

5.1 Justification de notre démarche

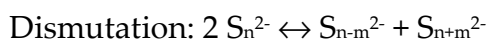
Nous nous sommes rapidement rendus compte, au vue des données de la littérature et de nos premiers résultats expérimentaux, de la nécessité de clarifier le mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S.

5.1.1 Données de la littérature

De nombreuses équipes ont travaillé, ou travaillent, sur l'optimisation des composants de l'accumulateur Li/S, que ce soit sur la formulation de l'électrode positive, la composition de l'électrolyte, ou encore la protection de l'électrode négative. Cependant, un nombre moins important de recherches se focalise sur la compréhension des mécanismes se produisant au sein de l'accumulateur Li/S.

Notons tout de même les travaux initiés par Rauh *et al.*, qui visaient à étudier la solubilité des polysulfures de lithium dans différentes compositions d'électrolytes.¹⁸⁰ Les travaux de la compagnie Sion Power ont également permis, en parallèle de travaux d'optimisation, d'améliorer considérablement la connaissance du système Li/S et de son fonctionnement.^{58,61,80,111} Notons également les travaux de certaines équipes, comme celles de Dominko *et al.*, Li *et al.*, ou encore Han *et al.*, qui ont développé des outils d'analyse *in situ* du système Li/S, permettant notamment sa caractérisation en fonctionnement. Dans cette optique, plusieurs techniques, telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie Raman, ou encore la voltammétrie cyclique, offrent des outils puissants d'analyse.^{66,104,112}

Soulignons également les travaux de plusieurs équipes sur l'étude du mécanisme de réduction électrochimique du soufre en électrolyte organique.^{57,60,61,62,63,64,65,66,105,208} La littérature sur le sujet est abondante, comme en témoignent ces références bibliographiques. Cependant, les résultats sur le sujet sont controversés, notamment en ce qui concerne les intermédiaires formés au cours de la réduction. Ces incertitudes sont en grande partie dues au nombre important d'espèces/de réactions pouvant potentiellement exister/se produire au sein du système,²⁰⁸ mais également aux difficultés de caractériser pleinement les solutions de polysulfures de lithium. En effet, la réduction du soufre élémentaire S₈ en sulfure S²⁻ nécessite le passage par de nombreux intermédiaires anioniques et/ou radicalaires.^{57,60,61,62,63} De plus, les solutions de polysulfures sont le siège de réactions de dismutation et d'antidismutation, telles que:⁶³



Ainsi, partant d'une composition bien définie en Li₂S_n (longueur de chaîne unique), l'espèce se dismute, et induit ainsi la formation de longueurs de chaîne différentes.⁶³ Il est donc impossible d'isoler un seul polysulfure en solution, et par conséquent de le caractériser pleinement. De même, les espèces anioniques, telles que S₈²⁻ ou S₆²⁻ par exemple, peuvent se transformer en solution, et former des radicaux, tels que S₄^{•-} et S₃^{•-}, par antidismutation.⁶³

Les incertitudes persistant sur ce mécanisme concernent également le nombre d'étapes impliquées dans le processus de réduction du soufre. La plupart des publications rapportent un mécanisme de décharge en deux étapes:^{51,61,65,66,79,117,165,209,210}

- une étape à haut potentiel (entre 2,4-2,2 V *vs.* Li⁺/Li)
- une étape à plus bas potentiel (autour de 2,1-2 V *vs.* Li⁺/Li)

Ces données semblent être admises par les différents auteurs, et ne paraissent pas faire l'objet de discussions. Cependant, si l'on considère les travaux de Leghié *et al.*, Shim *et al.*, Mikhaylik *et al.*, Wang *et al.*, ou encore Ruy *et al.*, ce nombre d'étapes de réduction peut éventuellement être remis en question.^{57,63,109,111,105}

En effet, nous pouvons noter, sur leurs données de voltammétrie cyclique ou de cyclage galvanostatique, l'apparition d'un troisième pic cathodique (par voltammétrie cyclique), et d'un troisième plateau de décharge (en cyclage galvanostatique), autour de 2,1 V *vs.* Li⁺/Li. Leghié *et al.* décrivent l'existence d'une « pré-vague », centrée autour de 2 V *vs.* Li⁺/Li ($E > -1,8$ V *vs.* Ferrocénium/Ferrocène). De même, Nazar *et al.* décrivent un mécanisme de réduction du soufre en trois étapes.⁵¹

En outre, il n'y a aucune raison, à notre connaissance, pour que le mécanisme de réduction du soufre ne se produise qu'en deux étapes seulement. De manière générale, l'allure de la courbe de décharge d'un accumulateur Li-ion est révélatrice des mécanismes électrochimiques. Chaque plateau est associé à une transition de phase du matériau d'insertion, s'opérant à potentiel fixé. Or, dans le cas du système Li/S, le mécanisme de décharge n'est absolument pas classique (dissolution de la matière active, réactivité à l'interface solide/liquide). Il n'y a donc pas, comme dans le cas des matériaux conventionnels, de changements de la structure cristalline du matériau actif en fonctionnement. Mettant en jeu plusieurs équilibres redox en solution, ce mécanisme de réduction est complexe, et il est donc difficile de prédire l'évolution du potentiel de décharge. Pour illustration, les profils de décharge, observés par Mikhaylik *et al.*, montrent l'apparition de cinq plateaux en décharge, lors du cyclage d'un accumulateur Li/S à -40°C.¹¹¹ Par conséquent, au vu de ces données bibliographiques, nous nous sommes très rapidement interrogés sur le nombre d'étapes impliquées dans la réduction du soufre par voie électrochimique.

Nous confrontons, dans la suite du document, nos résultats expérimentaux aux données de la littérature.

5.1.2 Données expérimentales

Nos résultats expérimentaux, ayant permis de mettre en évidence l'apparition d'un troisième processus redox, sont présentés sur la Figure 5-1.

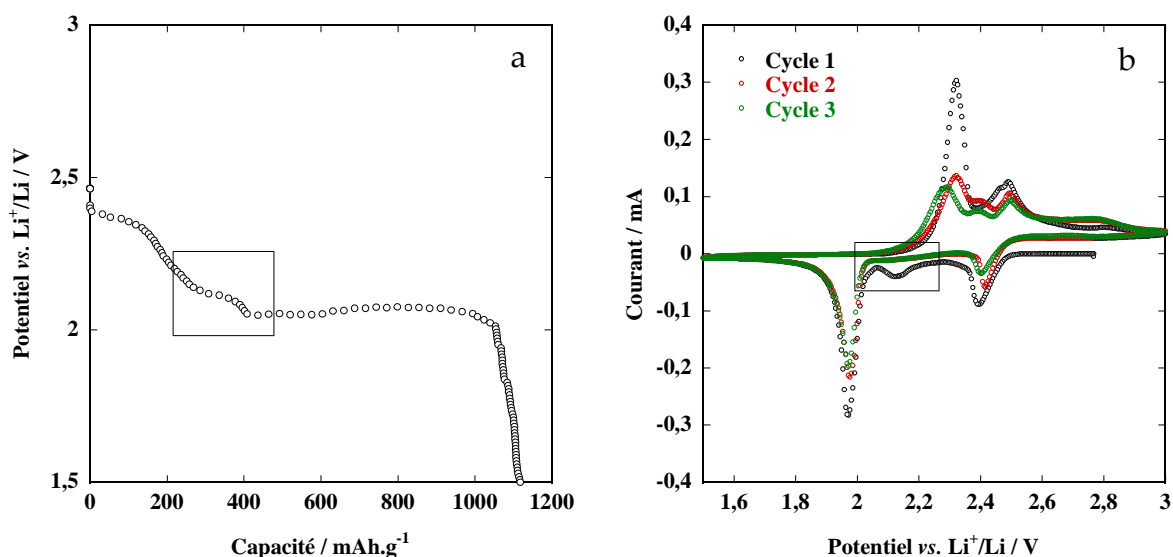


Figure 5-1. Profil de décharge (a) et voltammétries cycliques (b, trois premiers cycles) d'électrodes de soufre, cyclées contre une électrode de lithium métal, dans un électrolyte à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50 (a: E+ = S/C/PVdF à 45/45/10, 100 μ m, cyclage à C/10 et 20°C - b: E+ = S/C/PVdF à 30/60/10, 100 μ m, balayage à 20 μ V.s⁻¹).

Si l'on considère le profil de décharge, présenté sur la Figure 5-1-a, nous visualisons, en plus des deux plateaux communément rapportés dans la littérature (*i.e.* à 2,4-2,2 V et à ~ 2,05 V *vs.* Li⁺/Li), un troisième plateau de décharge à 2,10-2,15 V *vs.* Li⁺/Li. Ceci est confirmé par voltamétrie cyclique, puisqu'un troisième pic cathodique est visible à 2,13 V *vs.* Li⁺/Li. Ces résultats ne sont pas spécifiques de la composition de l'électrode positive (riche en carbone) ou de l'électrolyte, comme nous le montrons sur la Figure 5-2.

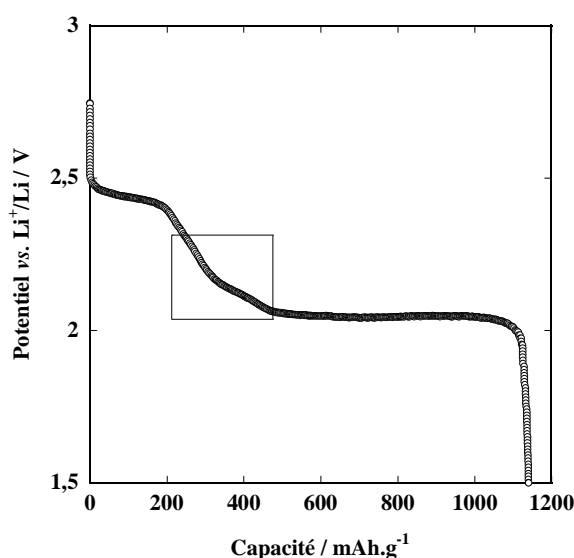


Figure 5-2. Profil de décharge d'une électrode de soufre, cyclée contre une électrode de lithium métal, dans un électrolyte à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + PEGDME (M_w = 250 g.mol⁻¹) (E+ = S/C/PVdF à 80/10/10, 100 μ m, cyclage à C/100 et 20°C).

Ce profil de décharge, obtenu pour un électrolyte à base de PEGDME, et pour une électrode riche en soufre élémentaire (80% en masse de soufre pour seulement 10% de noir de carbone), met également en évidence la présence du troisième plateau de décharge à 2,15 V *vs.* Li⁺/Li environ. Ce phénomène est donc visible pour différentes compositions d'électrolytes, et n'est donc pas lié à la présence d'impuretés dans le solvant. De même, ce signal reste détectable lorsque le taux de carbone dans l'électrode évolue, et n'est pas non plus lié à un effet catalytique du noir de carbone (réduction des traces d'eau présentes dans l'électrolyte par exemple).^{211,212} Par conséquent, nous constatons que nos résultats expérimentaux sont cohérents avec ceux de Shim *et al.* ou Wang *et al.*^{57,105}

Des voltammétries cycliques ont été réalisées à différentes vitesses de balayage, afin d'évaluer la cinétique des trois étapes de réduction (Figure 5-3-a).

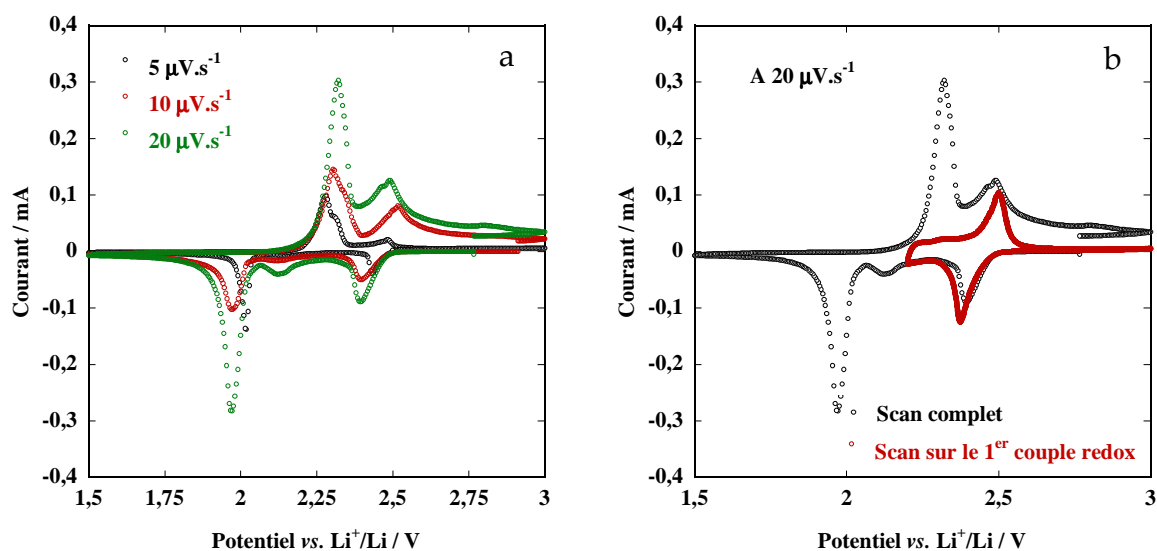


Figure 5-3. Voltammétries cycliques d'électrodes de soufre, obtenues à différentes vitesses de balayage (a), ou bien pour différentes fenêtres de potentiel (b), contre lithium métal, dans un électrolyte à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ + TEGDME/DIOX 50/50 (E⁺ = S/C/PVdF à 45/45/10, 100 μm).

Un cyclage (Figure 5-3-b) sur le premier système redox, *i.e.* entre 2,7 V et 2,3 *vs.* Li⁺/Li, a permis de mettre en évidence le caractère réversible de ce premier processus redox ($\Delta E \approx 100$ mV, 575 mC échangés en réduction, contre 585 mC échangés en oxydation, soit un rendement de 98%, et un échange de 0,33 électrons par atome de soufre (ce qui équivaut à 276 mAh.g⁻¹)). La hauteur du pic de courant, tracée en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 5-4), présente une évolution linéaire, et indique que le système est limité par la diffusion des espèces à l'électrode positive, toujours en accord avec les données de la littérature.^{51,62,65,213}

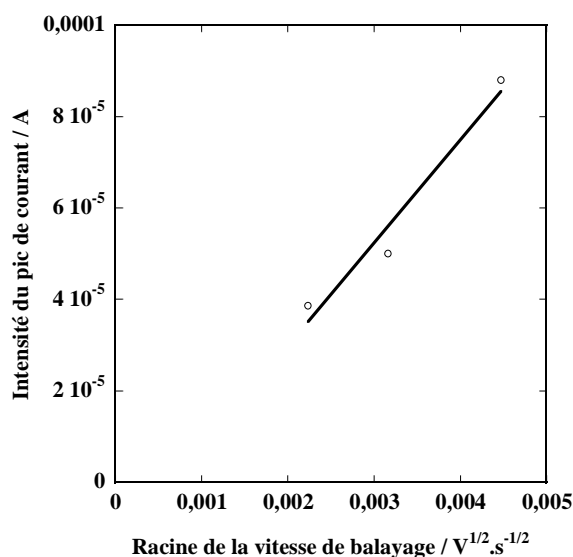


Figure 5-4. Evolution, pour la première étape de réduction du soufre, de l'intensité du pic de courant, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

En revanche, les deux autres pics, visibles à plus bas potentiels, ne suivent pas la même tendance. Tout d'abord, la position en potentiel du maximum d'intensité varie avec la vitesse de balayage, et dévie vers les hauts potentiels lorsque cette vitesse augmente. De plus, l'évolution de l'intensité des pics n'est pas proportionnelle à la racine carrée de cette vitesse. Ainsi, les réactions électrochimiques associées ne suivent pas la loi de Levich. En outre, le deuxième système redox à 2,1 V *vs.* Li⁺/Li n'est observable qu'à vitesse de balayage rapide, ce qui indique qu'il est vraisemblablement associé à un ou des intermédiaires réactionnels peu stables. En fonction du temps dont les espèces disposent pour réagir une fois formées, la composition de l'électrolyte en polysulfures diffère, et les profils de voltammétrie évoluent. Enfin, ces deux processus électrochimiques sont lents, puisque les écarts en potentiel entre les pics anodique et cathodique sont relativement élevés (de 340 mV pour le processus à 2,1 V *vs.* Li⁺/Li, et de 350 mV pour le processus à 2 V *vs.* Li⁺/Li).

En s'inspirant des travaux de Mikaylik *et al.*,¹¹¹ nous avons évalué l'effet de la température sur l'allure du profil de décharge. Nous espérons, en réduisant la température de test, empêcher certains équilibres (notamment de dismutation et d'antidismutation) de se produire en solution, et éviter si possible la mise en place d'équilibres simultanés. Le cyclage d'une électrode de soufre a été enregistré à -20°C et -40°C, tel que présenté sur la Figure 5-5.

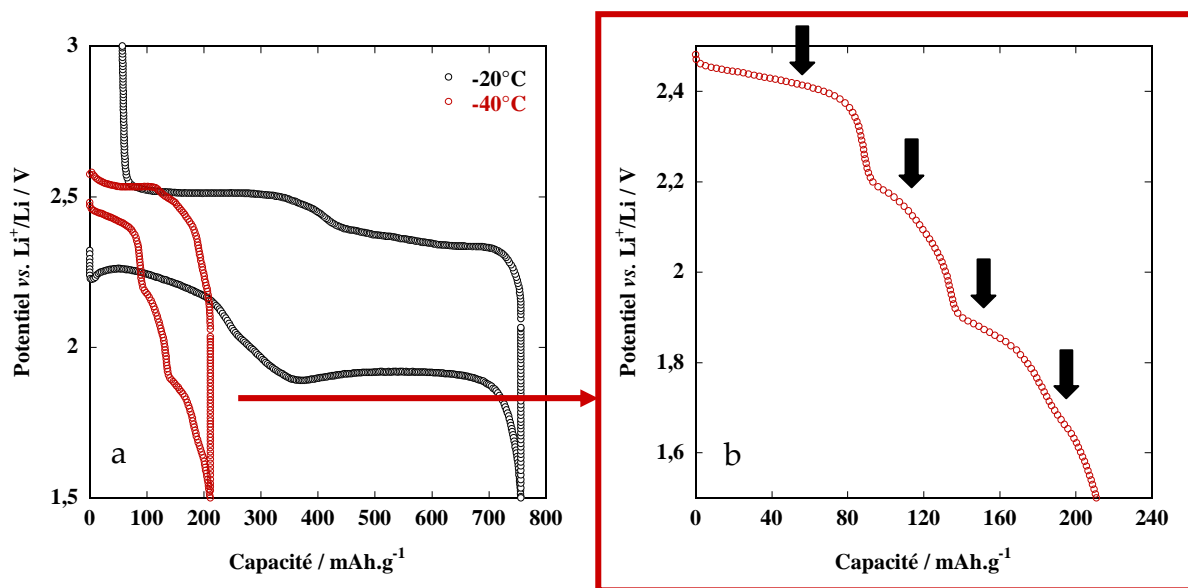


Figure 5-5. Profil de charge/décharge d'une électrode de soufre ($E^+ = \text{S/C/PVdF}$ à 80/10/10, 100 μm), cyclée contre une électrode de lithium métal, à différentes températures (-20°C et -40°C), dans un électrolyte à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1} + TEGDME/DIOX 50/50 (150 μL). Le cyclage a été réalisé à C/100. Les mesures à -20°C ont été réalisées lors du 1^{er} cycle, tandis que les mesures à -40°C ont été réalisées lors du 10^{ème} cycle de la même pile bouton.

Nous constatons, en accord avec les données de Mikhaylik *et al.*,¹¹¹ que la courbe enregistrée à -20°C présente la même allure qu'à température ambiante, *i.e.* deux plateaux nettement visibles à $\sim 2,25$ V et $\sim 1,9$ V *vs.* Li^+/Li , et un plateau intermédiaire et moins évident à ~ 2 V *vs.* Li^+/Li . La position des plateaux est légèrement différente de celle reportée précédemment à 20°C . En effet, la polarisation de la cellule est plus importante qu'à température ambiante, ce qui peut facilement s'expliquer par la résistance de l'électrolyte qui augmente dans cette gamme de température, ce dernier étant beaucoup plus visqueux.

En revanche, le profil de charge/décharge enregistré à -40°C laisse apparaître quatre plateaux distincts, *i.e.* à $\sim 2,4$ V, $\sim 2,15$ V, 1,9V et 1,7 V *vs.* Li^+/Li . Ainsi, nous pensons qu'à cette température, les équilibres présents en solution sont nettement modifiés, et le mécanisme de décharge change. Les équilibres, simultanés à 20°C , deviennent probablement successifs, et leurs différentes valeurs de E_0 les rendent alors observables par cyclage galvanostatique. Notons tout de même que la courbe enregistrée à -40°C reflète le comportement de la pile lors de son 10^{ème} cycle. Par conséquent, nous n'observons pas le système dans son état initial, et il est fort possible qu'il se soit déjà produit des changements au sein de l'accumulateur (morphologiques, équilibres en solution, espèces en présence, ...). Ces études restent en cours au laboratoire, mais traduisent quoiqu'il en soit la complexité du mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S.

En conclusion, nous constatons, aux vues des données controversées de la littérature et de nos résultats expérimentaux, le manque de consensus quant au mécanisme exact de réduction du soufre élémentaire en électrolyte organique. Ainsi, nous avons jugé utile d'étudier ce sujet, délicat et pourtant crucial pour la compréhension globale du système Li/S. En outre, il n'y avait pas, à notre connaissance, d'études ayant précisément portées sur le mécanisme de réduction électrochimique du soufre élémentaire par le lithium métal en électrolyte TEGDME. Nous présentons donc, dans le paragraphe suivant, la démarche expérimentale entreprise pour cette étude.

5.2 Démarche expérimentale et étude préliminaire

5.2.1 Démarche expérimentale

En raison de la solubilité des produits intermédiaires soufrés, l'étude du mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S a consisté en l'étude de la composition de l'électrolyte organique à différents stades de réduction du soufre.

Dans un premier temps, une étude préliminaire a permis de développer des techniques de caractérisation des solutions électrolytiques de polysulfures de lithium. Dans un second temps, nous avons mis à profit ces techniques, afin de caractériser l'électrolyte à différents stades de réduction du soufre. Les intermédiaires réactionnels formés en décharge ont ainsi pu être identifiés, et un mécanisme de réduction du soufre a été proposé.

En ce qui concerne ces techniques d'analyse, notre choix s'est porté sur la spectroscopie d'absorption UV-visible, fréquemment utilisée dans la littérature pour la détection de polysulfures de lithium en solution.^{62,66,112,180,214,215} En effet, les polysulfures de lithium présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes, puisqu'ils absorbent intensément le rayonnement UV-visible, pour des énergies qui dépendent de la longueur de leur chaîne soufrée et de leur structure. Ainsi, les solutions de polysulfures de lithium sont très colorées, leur couleur dépendant de leur composition: dans le TEGDME, les solutions de polysulfures à chaînes courtes sont vertes, tandis qu'elles sont marron-rouge pour les chaînes longues. En outre, cette technique permet la détection de faibles concentrations ($< 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

Cependant, et comme nous le verrons dans le paragraphe 5.2.2, cette technique ne suffit pas à caractériser pleinement les solutions de polysulfures de lithium, en raison, notamment, de l'existence de réactions de dismutation/antidismutation en solution, et des nombreuses bandes d'absorption UV-visible à attribuer.

Nous avons donc choisi de coupler cette méthode d'analyse à des mesures de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Cette technique n'a pas, à notre connaissance, été employée pour l'étude du mécanisme de réduction du soufre. Cependant, elle est bien connue pour sa capacité à détecter, séparer et même identifier les espèces polysulfures en solution, comme rapporté par Steudel par exemple.^{216,217,218,219} Nous aurons l'occasion de voir, dans le paragraphe suivant, en quoi cette méthode d'analyse est une technique de caractérisation efficace des solutions de polysulfures de lithium.

Enfin, en raison de la présence de radicaux au sein des solutions de polysulfures de lithium, nous avons également choisi de coupler ces deux premières techniques à des analyses de spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette technique a déjà été employée, en complément d'analyses UV-visible, pour la caractérisation des radicaux polysulfures, comme rapporté par Tobishima *et al.* ou encore Leghié *et al.*^{214,215}

Le paragraphe suivant est consacré à la présentation de nos études préliminaires, et plus exactement à la présentation des résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible.

5.2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les solutions de polysulfures de lithium ont l'avantage de présenter des colorations différentes, en fonction de la longueur des chaînes de polysulfures qui la composent.²¹⁴ Ainsi, la spectroscopie d'absorption UV-visible est l'une des techniques les plus répandues pour l'analyse des solutions de polysulfures.

Nous avons cherché à déterminer, au cours d'une étude préliminaire, la réponse UV-visible de la matière active sous ses différentes formes dans le TEGDME, *i.e.* sous forme de soufre, de Li_2S , et de polysulfures de lithium. Pour les deux premiers, nous avons dispersé les poudres de matériaux dans le solvant, et les propriétés spectroscopiques des solutions ont ensuite été analysées (Figure 5-6).

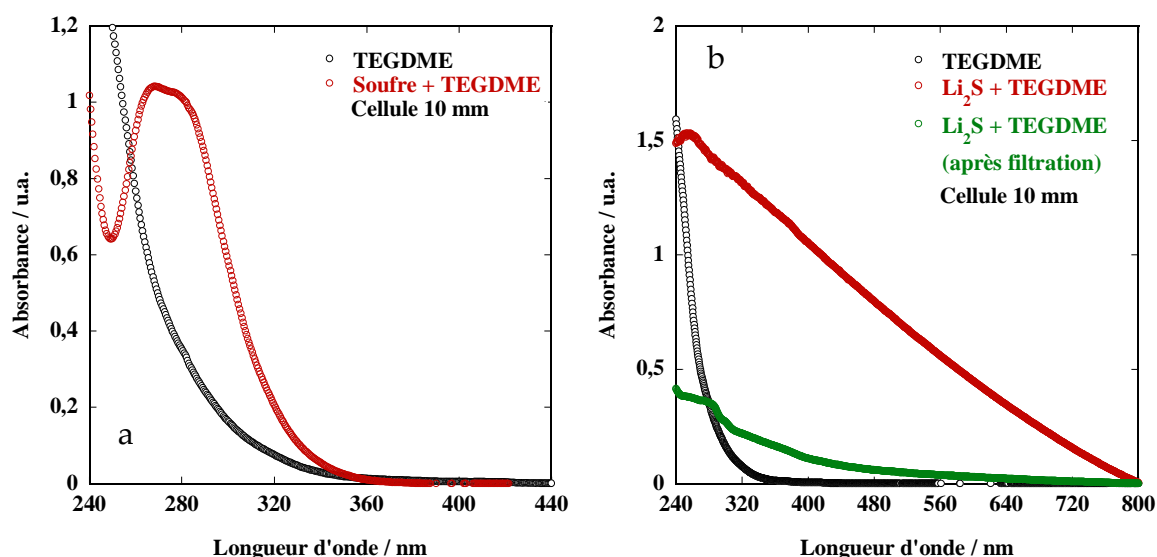
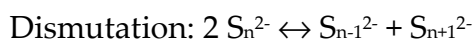


Figure 5-6. Spectres d'absorption UV-visible obtenus, pour le soufre (a) et le sulfure de lithium (b), lorsque dispersés dans du TEGDME. Pour indication, le spectre du TEGDME seul est également représenté. Les mesures ont été réalisées en transmission (Shimadzu, UV-2401 PC, double faisceau), dans des cuves en quartz (Hellma, Suprasil®) de 10 mm de largeur, remplies en boîte à gants et fermées hermétiquement par un septum en téflon.

Le solvant TEGDME n'absorbe pas dans le domaine visible, mais commence à absorber le rayonnement UV en dessous de 350 nm. Le soufre élémentaire, partiellement soluble dans les solvants de type éther, présente une bande d'absorption relativement large, et centrée autour de 270-280 nm. En revanche, Li_2S est insoluble dans les solvants éthers,^{59,69} tel que le TEGDME, et le spectre (b) n'indique donc pas de bandes d'absorption. A défaut, le spectre correspondant présente une droite caractéristique du phénomène de diffusion de Rayleigh des suspensions. Comme ce phénomène de diffusion est d'autant plus important que la longueur d'onde diminue (loi en λ^{-4}), il permet d'expliquer facilement l'allure du spectre obtenu pour la dispersion de Li_2S . Afin de limiter cette contribution diffusive, la suspension a été filtrée (Whatman, 1 μm), et analysée. Cependant, le spectre après filtration (courbe verte) présente toujours une composante diffusive non négligeable, et ne laisse pas apparaître de bande d'absorption. Par conséquent, nous avons conclu que le Li_2S n'était pas (ou trop peu) soluble dans le TEGDME, et ne pouvait donc pas être détecté par spectroscopie UV-visible.

Pour l'étude des composés polysulfures intermédiaires, nous souhaitons préparer différentes longueurs de chaîne par voie chimique, puis les caractériser indépendamment, afin de déterminer la réponse spectroscopique de chacun. Cependant, nous nous sommes rapidement rendus compte de l'impossibilité de préparer des solutions de polysulfures de longueur de chaîne unique, en raison des réactions de dismutation/antidismutation. En effet, il a déjà été montré qu'un polysulfure de lithium n'existait jamais seul en solution, et coexistait avec une multitude d'autres longueurs de chaîne.⁶³ Nous nous sommes alors intéressés à l'analyse d'une solution préparée à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en équivalent Li_2S_8 . Nous visualisons, sur la Figure 5-7, la réponse spectroscopique de cette solution, préparée par voie chimique dans du TEGDME.

Le spectre UV-visible présente plusieurs bandes entre 200 et 800 nm, ne pouvant être liées à la seule absorption du composé Li_2S_8 . Les mesures d'absorption dans le temps ont permis de mettre en évidence l'évolution des spectres. Les flèches noires, présentées sur la Figure 5-7, indiquent l'évolution des bandes avec le temps: certaines bandes diminuent en intensité (exemples à 617, 470, 450, 280 nm), tandis que d'autres augmentent avec le temps (exemples à 340 ou 265 nm), laissant apparaître des points d'absorption invariants, appelés points isosbestiques (exemple à 415 nm). Ces évolutions sont caractéristiques d'équilibres chimiques complexes se produisant en solution, ce qui est en accord avec les réactions de dismutation et/ou d'antidismutation largement décrites dans la littérature: ⁶³



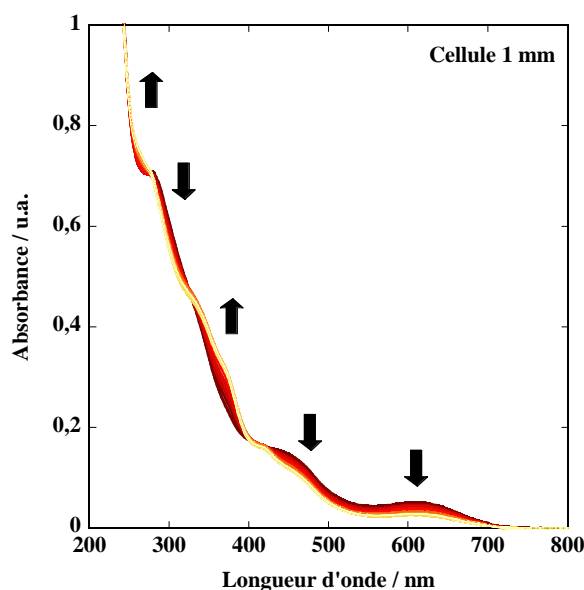


Figure 5-7. Spectres d'absorption UV-visible obtenus pour une solution de polysulfures de lithium (Li_2S_8 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, synthétisée par voie chimique dans du TEGDME). L'acquisition des spectres a été réalisée pendant 36h, à raison d'une mesure toutes les dix minutes. L'évolution de la composition en polysulfures de lithium de cette solution a ainsi pu être évaluée, et les réactions de dismutation ont pu être mises en évidence. Les flèches noires indiquent le sens d'évolution des bandes d'absorption. Les mesures ont été réalisées en transmission (Shimadzu, UV-2401 PC, double faisceau), dans des cuves en quartz (Hellma, Suprasil®) de 1 mm de largeur, remplies en boîte à gants et fermées hermétiquement par un septum en téflon.

Un grossissement de ces zones invariantes indique tout de même une évolution des points isosbestiques au cours du temps. En effet, pour des temps courts (quelques heures), les points isosbestiques sont visibles à 267, 323 et 415 nm, tandis que deux nouveaux points invariants apparaissent à 279 et 394 nm aux temps longs (supérieurs à un jour). Ces évolutions traduisent le caractère successif des équilibres existants en solution.

Malgré la complexité du spectre UV-visible, la position des différentes bandes a été relevée, et ces dernières ont été attribuées aux différents polysulfures de lithium susceptibles d'exister en solution. Cette attribution a été réalisée grâce aux données de la littérature,^{112,215,220} mais également grâce aux hypothèses suivantes:

- L'énergie des transitions électroniques des anions polysulfures de lithium diminue (longueur d'onde qui augmente) lorsque que la longueur de la chaîne augmente.⁶⁶
- L'énergie des transitions électroniques des anions polysulfures est plus importante (longueur d'onde plus petite) que celle de leurs analogues radicalaires.⁶⁶

Ainsi, nous obtenons l'attribution répertoriée dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1. Attribution hypothétique des bandes d'absorption UV-visible d'une solution de polysulfures de lithium, en fonction de la longueur de la chaîne soufrée. Cette attribution tient compte des données de la littérature,^{112,215,220} mais également des hypothèses présentées ci-dessus.

Longueur d'onde / nm	Polysulfure correspondant
617	S ₃ ^{•-}
560	S ₈ ²⁻
470	S ₆ ²⁻
450	S ₅ ²⁻
420	S ₄ ²⁻
350	S ₆ ²⁻ (?)
340	S ₃ ²⁻
300	S ₆ ²⁻ (?)
280	S ₈
265	S ₂ ²⁻
260	S ₆ ²⁻ (?)

Dans cette indexation hypothétique, seuls certains composés ont été identifiés. Le choix de ces composés s'est basé sur les données les plus pertinentes trouvées dans la littérature, telles que:

- Il n'existe pas de longueurs de chaîne supérieures à celle du S₈²⁻.⁶³
- La détection du composé S₇²⁻ n'est pas (ou peu) rapportée dans la littérature (bande à 470 nm attribuée par Han *et al.* à S₇²⁻, mais pourtant plutôt attribuée à S₆²⁻ par les autres auteurs^{62,66,215}).
 - => S₇²⁻ n'existe pas en solution ? Ou en trop faible quantité ?
 - => S₇²⁻ présente un coefficient d'extinction molaire trop faible ?
- Plusieurs bandes sont rapportées dans la littérature pour le composé S₆²⁻.^{66,215}
- L'équilibre d'antidismutation S₆²⁻ ↔ 2 S₃^{•-} est déplacé vers la formation du radical, ce qui rend donc l'espèce observable en solution.^{63,66,215}
 - => Le composé S₃^{•-} est très bien décrit dans la littérature.
 - => Les publications s'accordent à lui attribuer la bande à 617 nm.^{62,63,66,215}
- En revanche, l'équilibre impliquant l'espèce S₄²⁻, *i.e.* formation de S₂^{•-}, n'est pas observé en solution. L'équilibre impliquant l'espèce S₈²⁻, *i.e.* formation de S₄^{•-}, est très faiblement déplacé vers la production de l'espèce radicalaire, et la présence de cette dernière est négligée.^{63,66}

L'existence d'une longueur d'onde spécifique (415 nm), dont l'absorbance est invariante avec le temps, nous a permis de réaliser des mesures quantitatives. A cette longueur d'onde, l'absorbance ne dépend pas des réactions de dismutation et d'antidismutation, et suit la loi de Beer-Lambert. L'évolution de cette absorbance en fonction de la concentration est présentée sur la Figure 5-8.

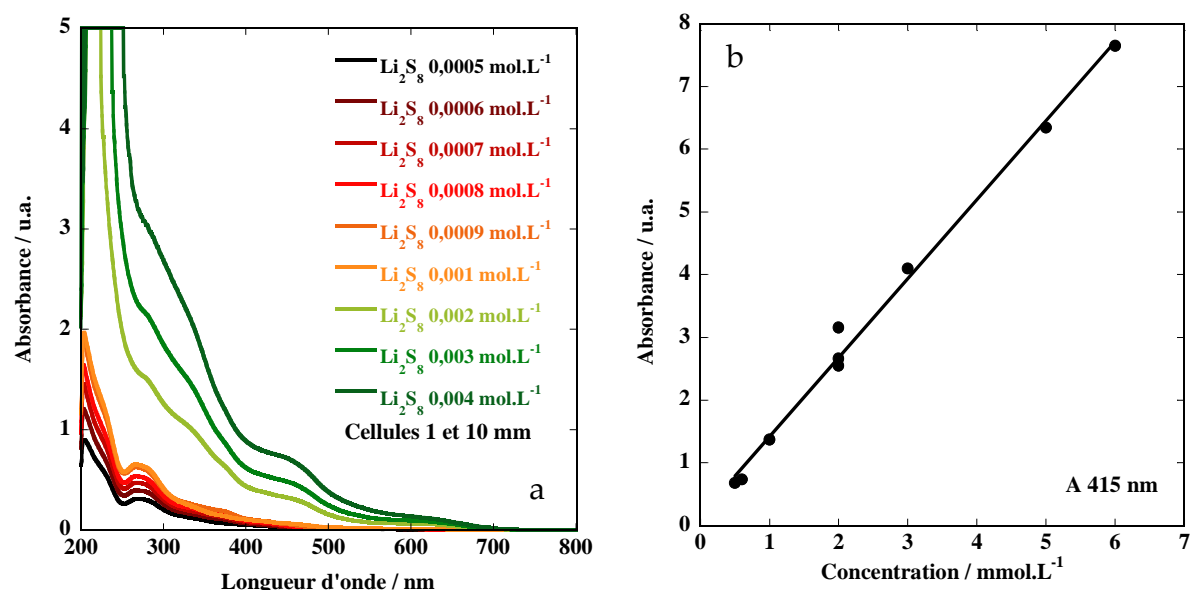


Figure 5-8. A gauche (a), spectres d'absorption UV-visible, obtenus pour des solutions de polysulfures de lithium à différentes concentrations (Li_2S_8 dans du TEGDME). L'acquisition des spectres a été réalisée sur les solutions à l'équilibre, *i.e.* 1 mois après dilution. Les mesures ont été réalisées en transmission (Shimadzu, UV-2401 PC, double faisceau), dans des cuves en quartz (Hellma, Suprasil®) de 1 et 10 mm de largeur, remplies en boîte à gants et fermées hermétiquement par un septum en téflon. A droite (b), relation linéaire absorbance/concentration au point isosbestique à 415 nm.

Pour toutes les longueurs d'onde, l'absorbance augmente avec la concentration (Figure 5-8-a), mais cette évolution n'est pas forcément linéaire. Ceci s'explique par le fait que la quantité de produits formés dépend des différents équilibres de dismutation/antidismutation mis en jeu, et donc de la concentration initiale en soufre. En revanche, nous avons effectivement fait varier de manière linéaire l'absorption en un point particulier (415 nm), confirmant la validité de la loi de Beer-Lambert à cette longueur d'onde, indépendante, donc, des réactions de dismutation/antidismutation.

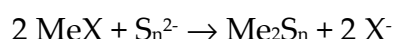
En conclusion de cette étude UV-visible préliminaire, nous pouvons noter l'existence d'équilibres de dismutation et d'antidismutation au sein des solutions de polysulfures, qui rendent leur caractérisation beaucoup plus difficile. Une attribution des bandes UV-visible a tout de même pu être réalisée, reposant sur un certain nombre d'hypothèses. Le soufre élémentaire a pu être détecté en solution autour de 280 nm, prouvant sa solubilité partielle dans le TEGDME, ce qui n'a pas été le cas du composé Li_2S .

Nous présentons ensuite les résultats de l'étude préliminaire concernant la chromatographie en phase liquide à haute performance.

5.2.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance

Les polysulfures de lithium présentent des structures différentes d'un composé à un autre (au moins en termes de longueur de chaîne), ce qui rend leur séparation possible par des techniques chromatographiques. Nous n'avons pas eu connaissance d'études concernant précisément la séparation des polysulfures de lithium par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). En revanche, plusieurs publications rapportent la détection, la séparation, et l'identification des **polysulfures de diméthyle** (Me_2S_n) par cette technique, comme rapporté par Lev *et al.* et Steudel.^{216,219} Plus exactement, il est rapporté la séparation des composés Me_2S_n par HPLC en phase inverse, sur des colonnes de silice greffées (type C18 apolaire). L'éluant est au contraire polaire, généralement composé d'eau et/ou de méthanol, et le temps de rétention des espèces est d'autant plus important que la chaîne de soufre est longue.

Nous nous sommes inspirés des travaux de Lev *et al.*, qui déterminent la composition de leurs solutions de polysulfures alcalins par HPLC, après modification chimique. En effet, ils ne caractérisent pas directement leurs solutions de polysulfures alcalins, mais réalisent au préalable une étape de méthylation des espèces, telle que:^{217,218,219}



D'après les auteurs, cette étape de méthylation présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet l'analyse des solutions de polysulfures par HPLC en phase inverse. De plus, elle ne change pas la répartition initiale en polysulfures de lithium (espèces anioniques), c'est-à-dire qu'elle n'est pas sensée modifier les équilibres de dismutation existants au sein de la solution. Ainsi, la détection des Me_2S_n traduit directement la composition initiale de la solution en Li_2S_n (hors espèces radicalaires). Enfin, les espèces méthylées ne sont plus sujettes aux réactions de dismutation et d'antidismutation. Par conséquent, une fois méthylés, les polysulfures n'évoluent plus, et la composition de la solution est figée. En outre, les composés Me_2S_n ne réagissent pas non plus avec l'oxygène et l'eau, ce qui rend leur analyse possible par HPLC hors boîte à gants. Les analyses de ces polysulfures sont d'ailleurs rapportées en éluant aqueux.

Les composés chimiques, utilisés dans la littérature pour la méthylation des polysulfures alcalins, sont, par exemple, l'iodure de méthyle (MeI) ou le triflate de méthyle (MeCF_3SO_3 ou MeTf). Ce dernier est préféré car plus réactif, ce qui rend la réaction de méthylation rapide et totale. Il a donc été choisi pour notre étude.

Comme mentionné précédemment, la réaction de méthylation n'induit pas de changement dans la composition de la solution en polysulfures. Toutefois, des

réactions parasites peuvent venir modifier les équilibres en présence. Par exemple, nous pouvons citer la réaction d'hydrolyse de l'agent méthylant, telle que:²¹⁸



Cette réaction parasite libère des protons en solution, qui peuvent notablement modifier les équilibres en place. L'analyse des solutions de Me_2S_n ne reflète alors plus la composition initiale en S_n^{2-} . Pour remédier à cela, une solution tampon (pH = 7) est ajoutée simultanément au MeTf.

RMQ: Nous ne sommes pas certains, malgré les précautions prises (ajout simultané d'agent méthylant et de solution tampon), que l'étape de méthylation n'induit pas de changements de la distribution en polysulfures (libération de traces d'acide, dismutation/antidismutation). Par conséquent, les données de chromatographie, enregistrées au cours de cette étude, ont été considérées avec prudence.

L'étude préliminaire a consisté en l'analyse des mêmes échantillons que ceux étudiés par UV-visible, visant à déterminer la réponse HPLC de chacun des composants pris individuellement. Les résultats sont présentés sur les Figure 5-9 et Figure 5-10. Les composés de départ ont été analysés par HPLC, à composition d'éluant (éthanol/ H_2O à 60/40 en volume), flux d'éluant ($0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), et nature de colonne identiques, afin de déterminer la signature de chacun. Le solvant TEGDME (a) et l'agent méthylant (b) sont élués rapidement (temps de rétention de 3 minutes environ), puisque ces composés sont relativement polaires. Tout comme en UV-visible, le composé Li_2S (c) n'est pas détecté en HPLC, car insoluble dans le TEGDME (élution trop rapide ?). En revanche, le soufre (d), partiellement soluble, présente une signature unique à un temps de rétention de 80 minutes environ, car peu polaire.

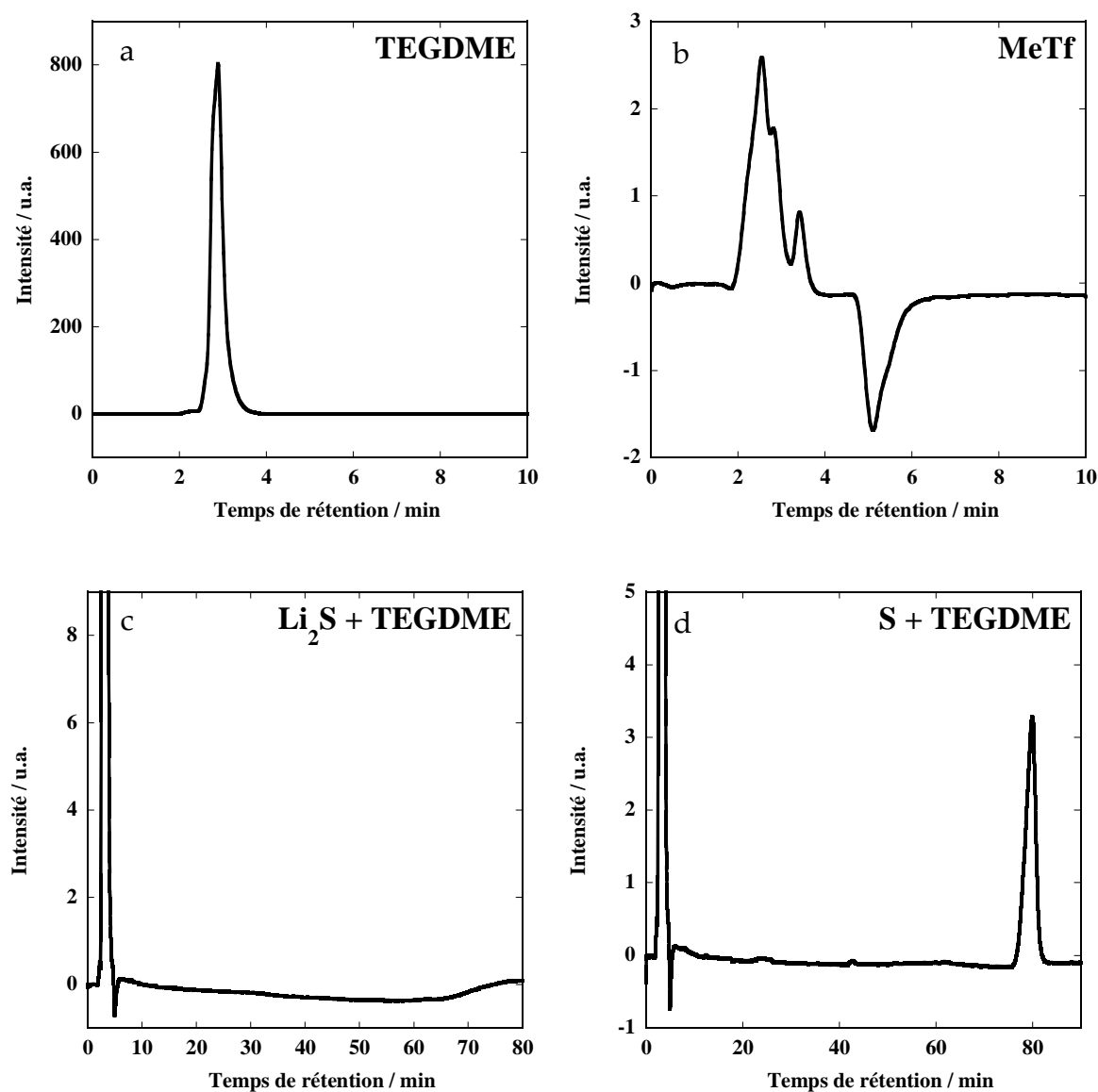
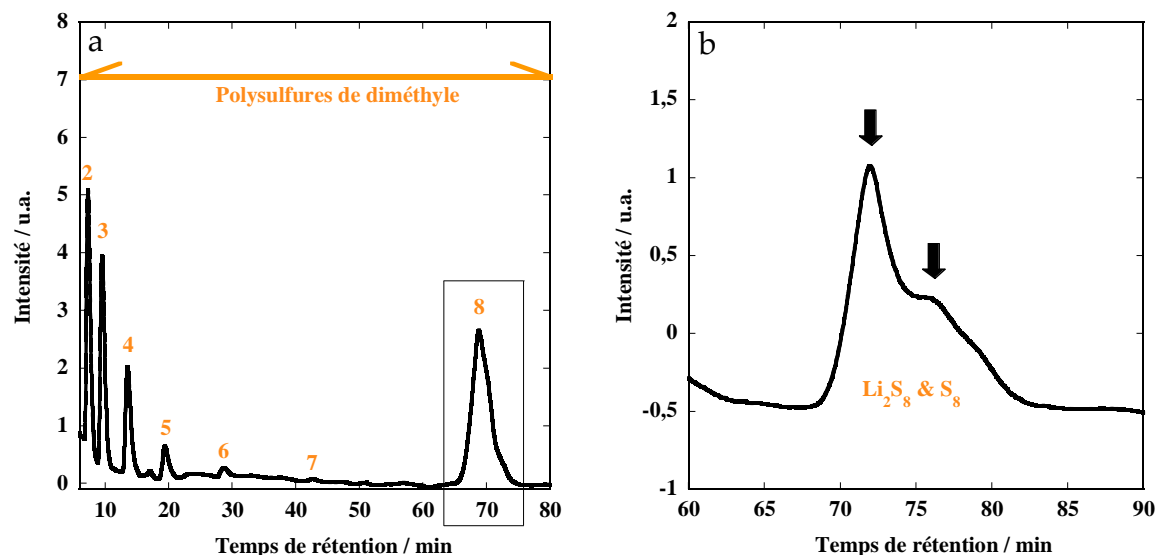


Figure 5-9. Chromatogrammes obtenus pour l'analyse des composants de départ, *i.e.* du TEGDME (a), du triflate de méthyle (b, MeTf, agent méthylant), du Li_2S (c, dispersé dans du TEGDME) et du soufre (d, dispersé dans du TEGDME). La séparation a été réalisée sur un appareillage Waters (colonne C18 en phase inversée (5 μm , 250 mm), détecteur à indice de réfraction, éluant éthanol/ H_2O à 60/40 en volume, circulant à 0,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

La même solution de polysulfures de lithium que décrite précédemment (paragraphe 5.2.2), a été analysée par HPLC après méthylation. Le chromatogramme correspondant est présenté sur la Figure 5-10.



Les polysulfures de diméthyle sont élués en fonction de leur longueur de chaîne, avec un temps de rétention qui augmente avec la longueur de la chaîne soufrée. Il semble que les composés S_8^{2-} et S_8 soient élués quasiment en même temps, puisque nous détectons deux pics confondus autour de 70-80 minutes. Pour ces temps de rétention très longs, la colonne C18 ne présente probablement plus un pouvoir de séparation suffisant, et les composés S_8 et S_8^{2-} , tous deux peu polaires, présentent alors des temps de rétention voisins.

L'attribution de la position des pics a ensuite été validée en traçant l'évolution du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de soufre dans la chaîne de polysulfures (Figure 5-11-a).

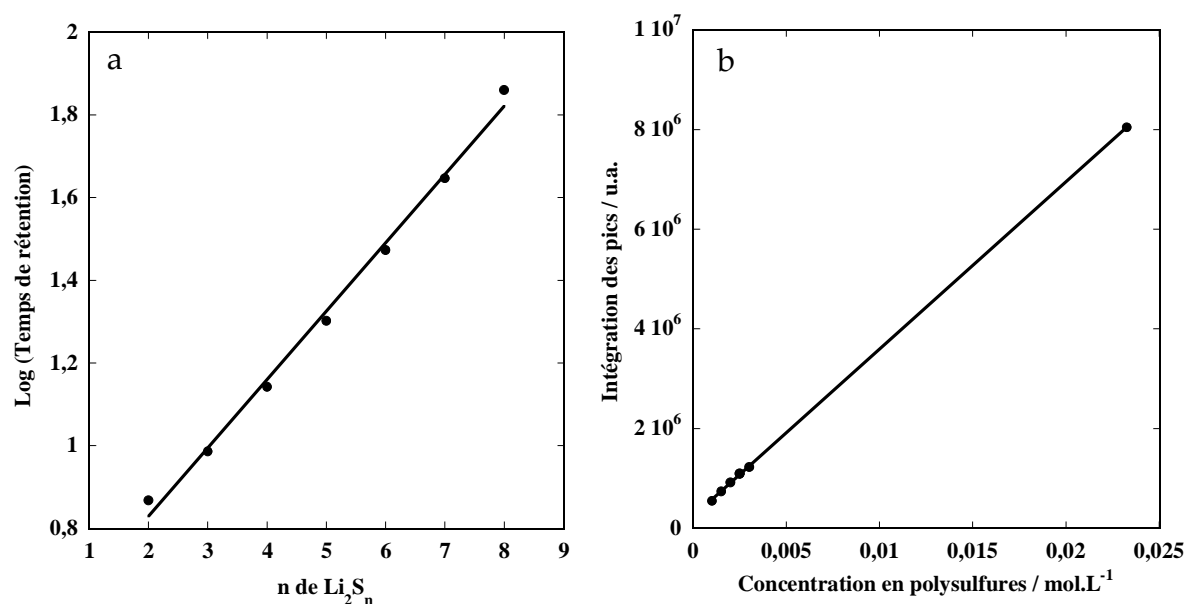


Figure 5-11. A gauche (a), évolution du logarithmique du temps de rétention en fonction de la longueur de chaîne des polysulfures. La relation linéaire permet de valider l'attribution des pics.^{216,218} A droite (b), évolution de l'intégrale des pics HPLC en fonction de la concentration globale de soufre.

En accord avec les données Lev *et al.* et Steudel, l'évolution linéaire du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de soufre dans la chaîne de polysulfures, permet de rendre compte de la bonne attribution des pics HPLC.^{216,218}

Tout comme pour l'UV-visible, un suivi des solutions en fonction de la concentration (après méthylation) a été effectué par HPLC. Et il ne semble toujours pas y avoir de relation linéaire entre l'intensité des différents pics HPLC, et la concentration des solutions. En effet, les concentrations des différentes espèces, de même que la distribution en longueurs de chaîne, dépendent de la concentration globale en soufre dans la solution, et des réactions de dismutation/antidismutation

Cependant, en intégrant l'aire de tous les pics HPLC, c'est-à-dire en considérant la teneur globale en soufre, nous retrouvons (Figure 5-11-b) une évolution linéaire entre l'aire globale et la concentration totale en soufre. Ainsi, la répartition en taille de chaînes dépend de cette concentration en soufre, mais l'ensemble des composés détectés est bien proportionnel.

La distribution en tailles de chaîne, en fonction de la teneur globale en soufre de la solution, est présentée sur la Figure 5-12. Comme discuté plus haut, nous constatons que la distribution en tailles de polysulfure dépend de la concentration en soufre. Il semble que les réactions de dismutation soient favorisées pour les faibles teneurs en soufre, *i.e.* pour des concentrations de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. La proportion en polysulfures de lithium à chaînes courtes est alors élevée, et la population majoritaire se compose de S₂²⁻.

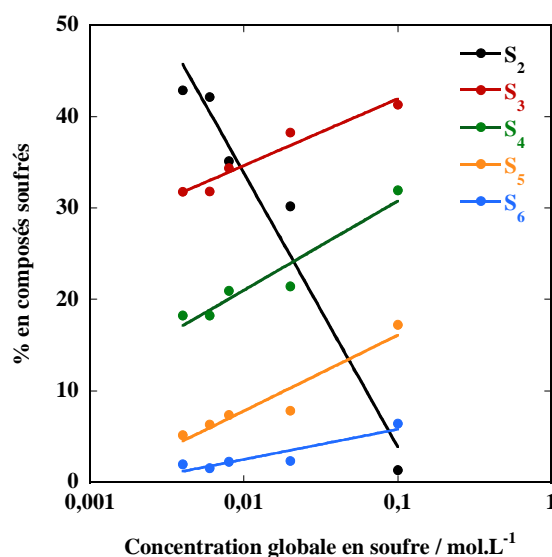
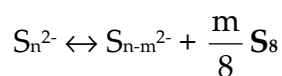


Figure 5-12. Distribution en tailles de chaîne, en fonction de la teneur globale en soufre de la solution.

La concentration des solutions en soufre élémentaire dépend également de la concentration globale de soufre, et augmente (également *via* des réactions de dismutation) pour les solutions les moins concentrées (60% à 4.10^{-3} mol.L⁻¹, contre 17% à 1.10^{-1} mol.L⁻¹):



En revanche, lorsque la concentration totale en soufre augmente, une diminution très importante de la proportion de S_2^{2-} est observée, avec une augmentation des proportions en polysulfures à chaînes plus longues. Pour les solutions les plus concentrées, *i.e.* à 2.10^{-2} et 10^{-1} mol.L⁻¹, les espèces majoritaires sont alors S_3^{2-} et S_4^{2-} .

De manière surprenante, il semble que les concentrations en polysulfures à chaînes intermédiaires ($S_3^{2-} \rightarrow S_5^{2-}$) augmentent de manière similaire avec la concentration en soufre. Cette évolution simultanée est sans doute à associer à des constantes d'équilibre (liées à la formation de ces chaînes longues) du même ordre de grandeur, et relativement faibles. Les constantes d'équilibre similaires étant reliées à des valeurs de E_0 , ceci indique que ces constantes ne sont séparées que de quelques millivolts, ce qui empêche l'observation des différents plateaux successifs par voie électrochimique. Ceci explique donc le fait qu'il n'y ait que deux (ou trois) plateaux seulement visibles en décharge (et non une multitude de plateaux représentatifs des différents équilibres existant entre polysulfures de lithium).

Suite à ces études préliminaires, nous avons pu procéder à l'étude du mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S à proprement parlé. Les résultats obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant.

5.3 Etude du mécanisme de réduction du soufre

Grâce aux techniques d'analyse mises en place, l'étude du mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S a pu être menée, *via* la caractérisation de l'électrolyte organique à différents stades de réduction du soufre. Le protocole expérimental est détaillé dans le paragraphe suivant.

5.3.1 Protocole expérimental

Afin de modéliser la composition de l'électrolyte organique en décharge, nous avons adopté un montage expérimental un peu particulier, et relativement éloigné de la géométrie réelle d'une pile bouton. Une représentation schématique de ce montage est présentée sur la Figure 5-13.

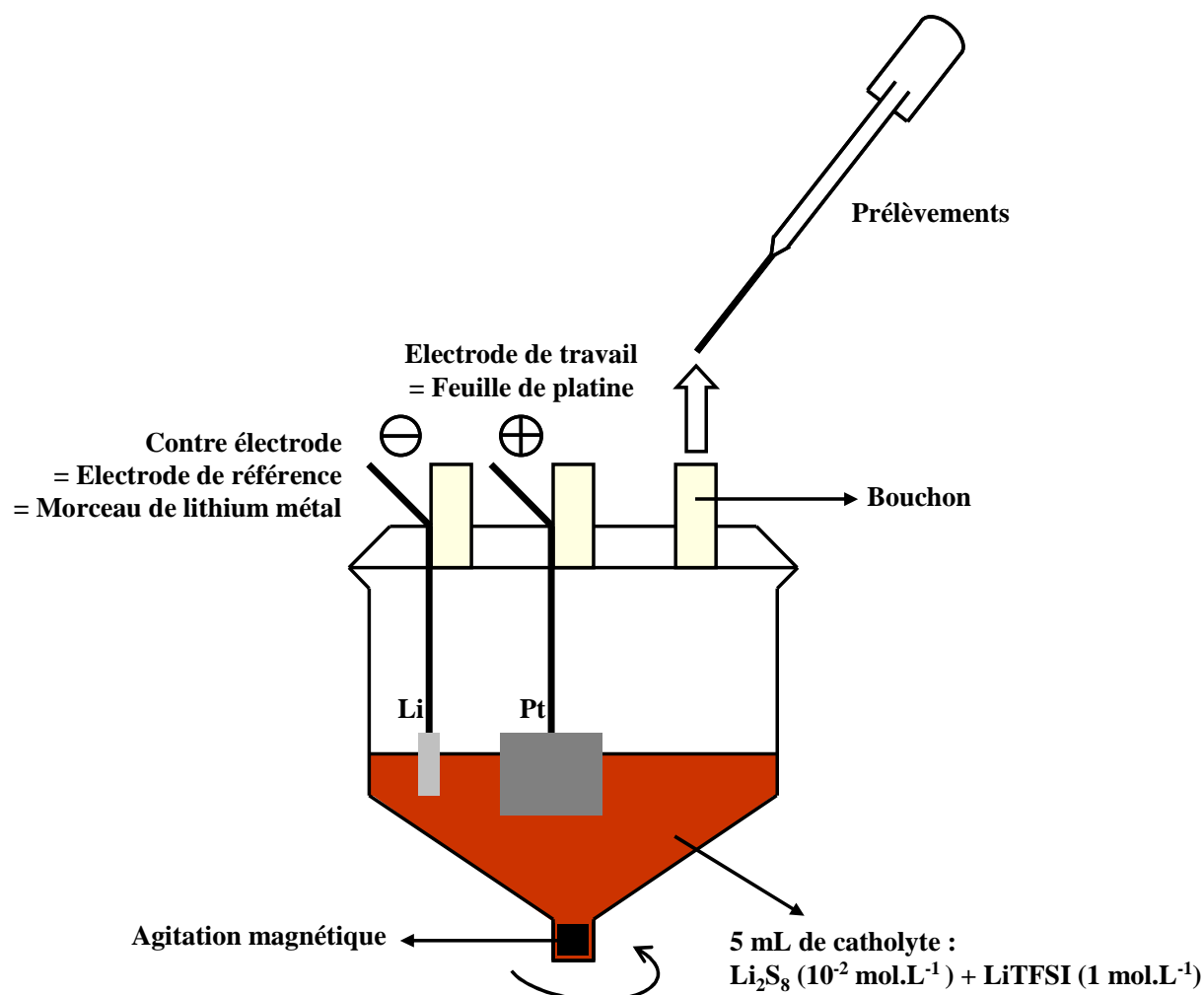


Figure 5-13. Représentation schématique de la cellule expérimentale utilisée pour l'étude de la réduction du soufre en électrolyte organique.

Une cellule 2-électrodes a été employée pour cette étude menée en boîte à gants. Afin de recréer la composition de l'électrolyte d'un accumulateur Li/S en décharge,⁴⁶ une solution électrolytique soufrée, appelée catholyte (= cathode dans l'électrolyte), a été employée, permettant d'introduire la matière active sous forme soluble. Elle a été préparée à partir de LiTFSI à 1 mol.L⁻¹, et de polysulfures de lithium (synthétisés par voie chimique à 10⁻² mol.L⁻¹ en équivalent Li₂S₈ dans du TEGDME).

Ce catholyte a ensuite été polarisé à différentes valeurs de potentiel, afin de réduire ou d'oxyder la matière active présente en solution. Pour cette étape, des mesures de chronoampérométrie ont été réalisées (sous agitation magnétique pour accélérer le transport de matière), et le courant résultant a été mesuré jusqu'à atteindre l'équilibre de la solution. En pratique, l'équilibre était considéré comme atteint lorsque le courant de réduction/d'oxydation était inférieur à +/-10 µA (ce qui représente moins de 1% du courant initial, équilibre généralement obtenu après plusieurs jours).

Les potentiels, qui ont été appliqués à la solution électrolytique, sont présentés sur la Figure 5-14, et ont été judicieusement choisis le long du profil de décharge de l'accumulateur Li/S afin d'étudier au mieux le mécanisme de réduction du soufre. Ces potentiels ont été appliqués à l'aide d'une électrode de travail de grande surface de platine, et d'une contre-électrode en lithium métal faisant également office d'électrode de référence.

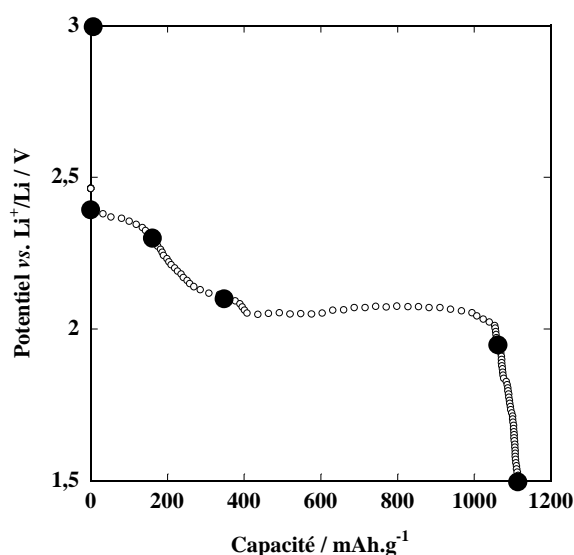


Figure 5-14. Profil de décharge d'un accumulateur Li/S, sur lequel ont été rapportés les différents potentiels appliqués à la cellule électrochimique 2-électrodes: *i.e.* 3-2,4-2,3-2,1-1,95-1,5 V vs. Li⁺/Li.

Après polarisation de la solution électrolytique (nouvelle solution pour chaque mesure), et obtention d'un équilibre, l'électrolyte a été prélevé et analysé. Ainsi, l'étude du mécanisme de réduction du soufre a été réalisée de manière **ponctuelle** et *ex situ*.

En ce qui concerne les mesures d'UV-visible, celles-ci ont été réalisées sur les solutions électrolytiques brutes, *i.e.* sur les polysulfures de lithium, immédiatement après prélèvement du catholyte, *i.e.* avant toute évolution des solutions (nos études préliminaires ayant tout de même montrées que les équilibres étaient relativement lents à se mettre en place). En ce qui concerne les mesures de RPE, celles-ci ont été réalisées sur les solutions électrolytiques plongées dans de l'azote liquide, afin de conserver le système dans son état initial, et d'éviter la recombinaison des radicaux. Enfin, les analyses HPLC ont été réalisées sur les solutions électrolytiques après méthylation (MeTf (Aldrich, 98%) + tampon pH=7).

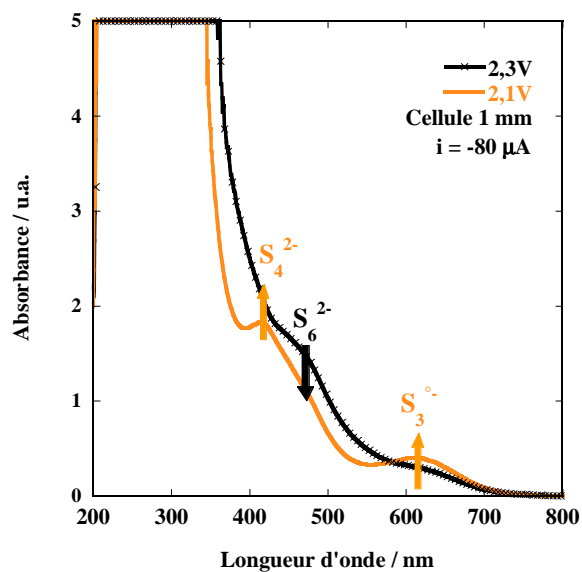
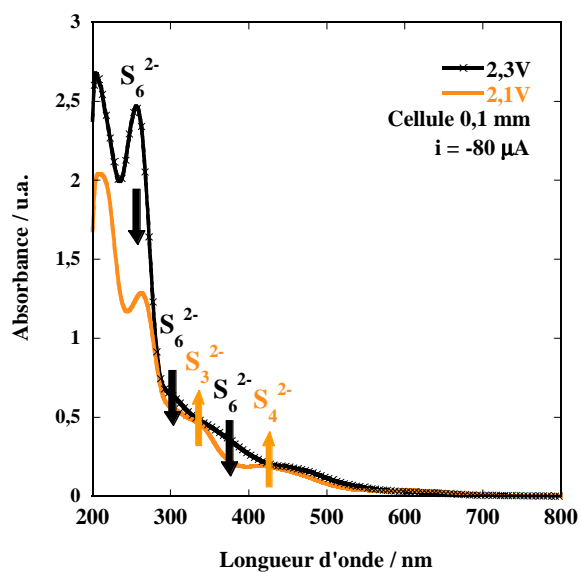
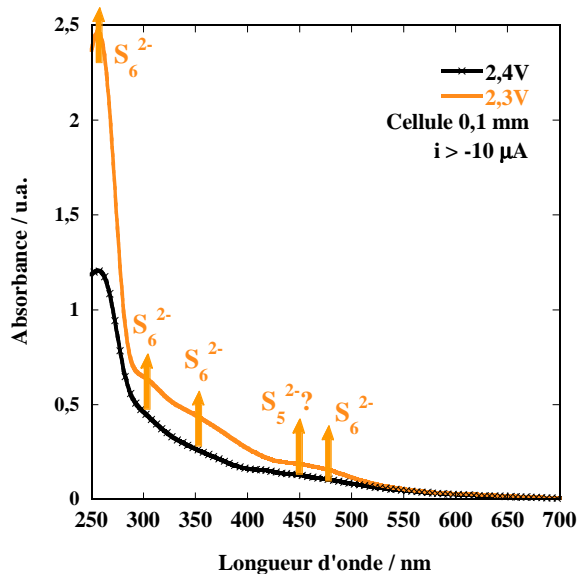
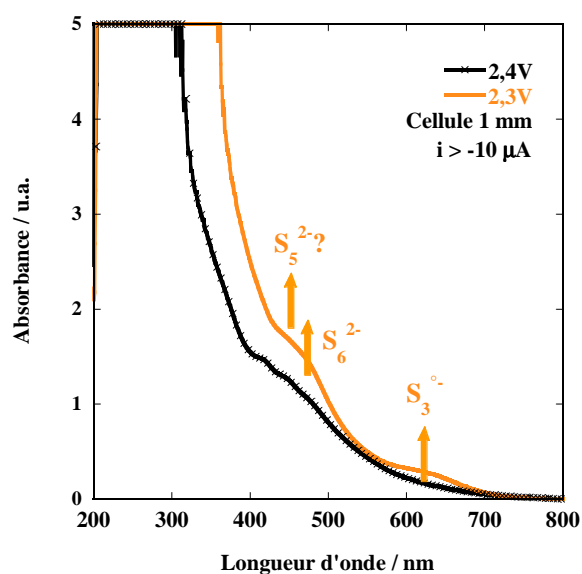
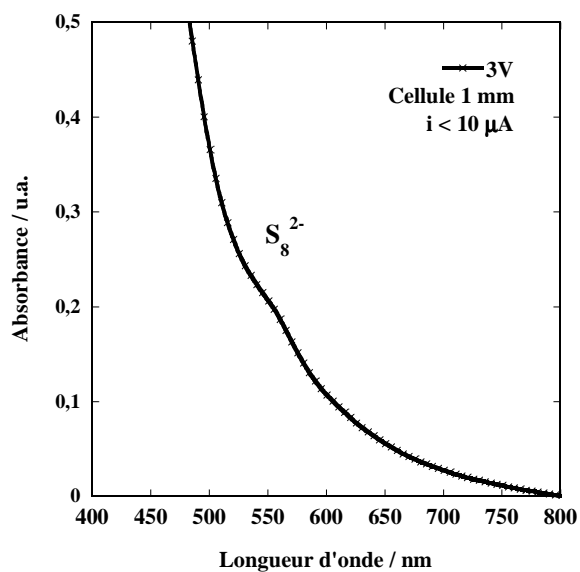
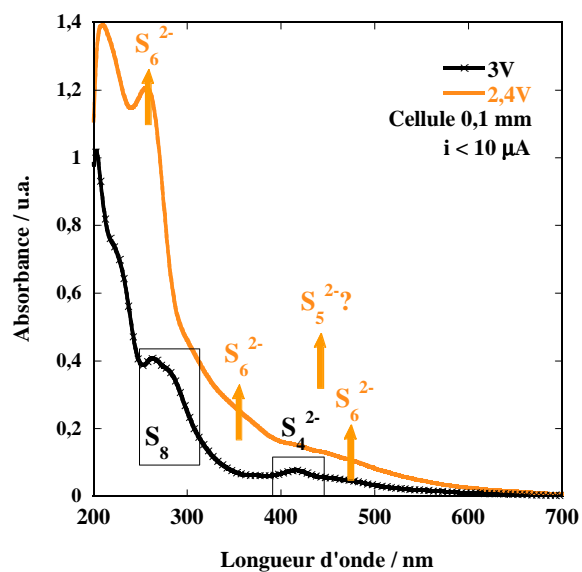
Concernant le montage expérimental, un système à trois électrodes aurait été plus rigoureux, afin de connaître précisément le potentiel de l'électrode de travail au cours de la chronoampérométrie. Les premiers tests ont été menés en montage trois électrodes, avec une électrode de référence en lithium métal, mais ont révélé une dégradation rapide de cette électrode. En effet, le lithium métal, même protégé par un fritté, réagissait avec les polysulfures de lithium (formation d'une couche de passivation, qui modifiait notablement le potentiel de l'électrode). Nous avons donc choisi d'utiliser un montage à deux électrodes, avec une contre électrode en lithium métal. Cette dernière, présentant toujours en surface une couche de lithium frais, nous a donc assuré un maintien à 0 V *vs.* Li⁺/Li du potentiel de la contre électrode (mesuré après chaque expérience). En outre, le courant en fin de polarisation étant très faible (inférieur à 10 μ A en fin d'expérience), et la résistance entre les deux électrodes voisine de 200 Ω , l'erreur sur le potentiel imposé à l'électrode de travail a donc été estimée à 2 mV tout au plus.

Après ces considérations expérimentales, nous présentons, dans le paragraphe suivant, les résultats obtenus par UV-visible, HPLC et RPE, pour la caractérisation de l'électrolyte soufré après polarisation à différents potentiels entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li.

5.3.2 Résultats

Nous présentons, dans ce paragraphe, les spectres UV-visible et les chromatogrammes HPLC obtenus pour les solutions électrolytiques après polarisation à différents potentiels entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li. L'évolution des spectres est présentée sur la Figure 5-15, sur laquelle sont rapportées les différentes espèces majoritairement présentes en solution, ainsi que l'évolution des bandes associées. Les chromatogrammes sont présentés sur la Figure 5-16, sur laquelle sont indexés les pics observés. Enfin, nous présentons également, sur la Figure 5-17-a, l'évolution des spectres RPE obtenus pour les solutions électrolytiques polarisées. La Figure 5-17-b présente la superposition des spectres RPE expérimental et simulé, la bonne corrélation entre les deux résultats ayant permis d'en déduire les caractéristiques du signal.

Etude du mécanisme de décharge d'un accumulateur Li/S



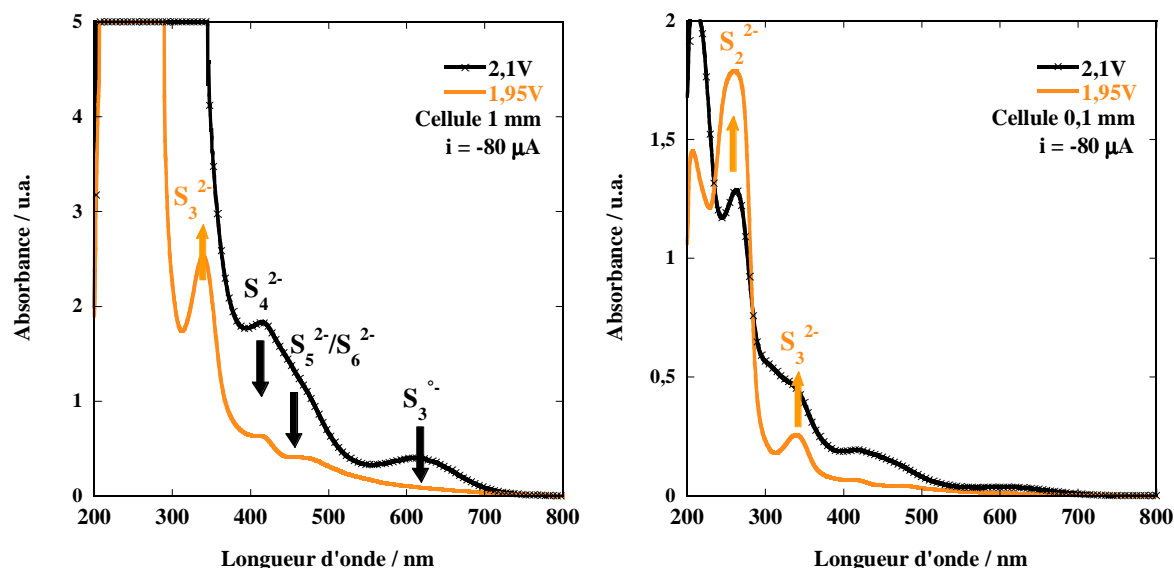
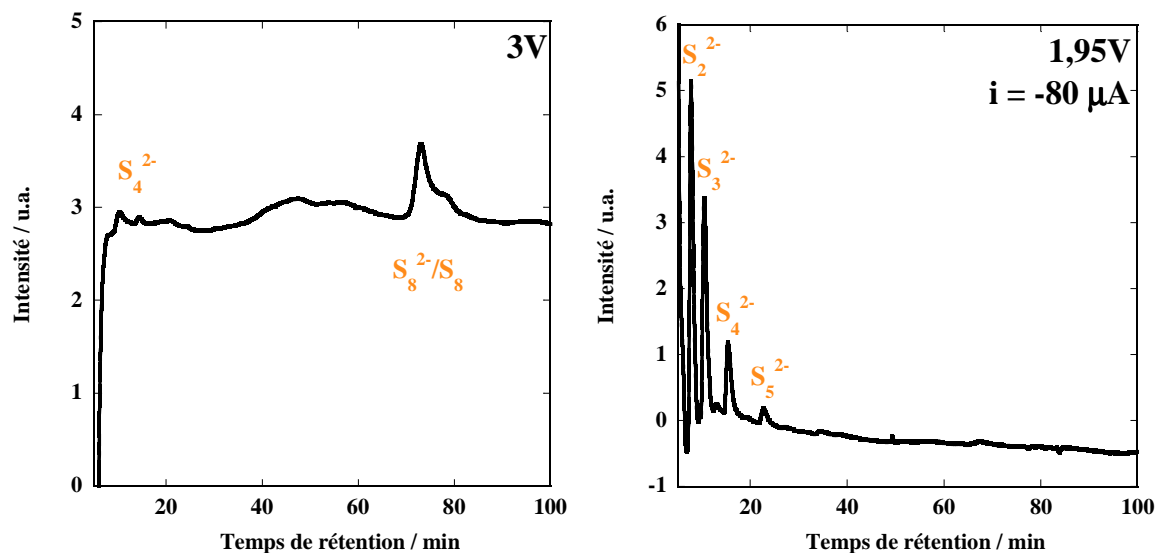


Figure 5-15. Evolution des spectres UV-visible, obtenus pour les solutions électrolytiques lorsque celles-ci ont été polarisées à différents potentiels entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li. Les mesures ont été réalisées en transmission (Shimadzu, UV-2401 PC, double faisceau), dans des cuves en quartz (Hellma, Suprasil®) de 1 et 0,1 mm de largeur, remplies en boîte à gants et fermées hermétiquement par un septum en téflon. Les principales espèces détectées, et l'évolution des bandes correspondantes, sont représentées sur la figure. Les analyses à 2,1 et 1,95 V ont été réalisées en cours de réduction ($i = -80 \mu\text{A}$), pour éviter le phénomène de précipitation des espèces à chaînes courtes (et diminuer la contribution diffusive des solutions).



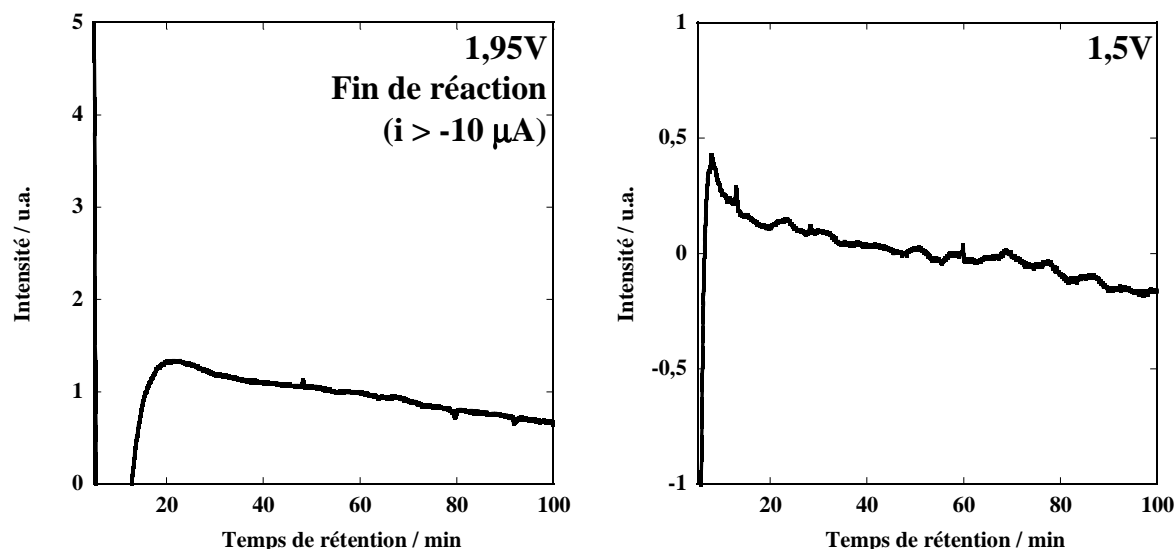


Figure 5-16. Evolution des chromatogrammes HPLC, obtenus pour les solutions électrolytiques lorsque celles-ci ont été polarisées à certains potentiels entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li. La séparation a été réalisée sur un appareillage Waters (colonne C18 en phase inversée (5 μm, 250 mm), détecteur à indice de réfraction, éluant éthanol/H₂O à 60/40 en volume, circulant à 0,5 mL.min⁻¹), après méthylation des espèces. L'analyse à 1,95 V a été réalisée en deux temps: un prélèvement a été fait en cours de réduction ($i = -80 \mu A$), puis en fin de réaction ($i > -10 \mu A$). Les pics détectés sont indexés sur la figure.

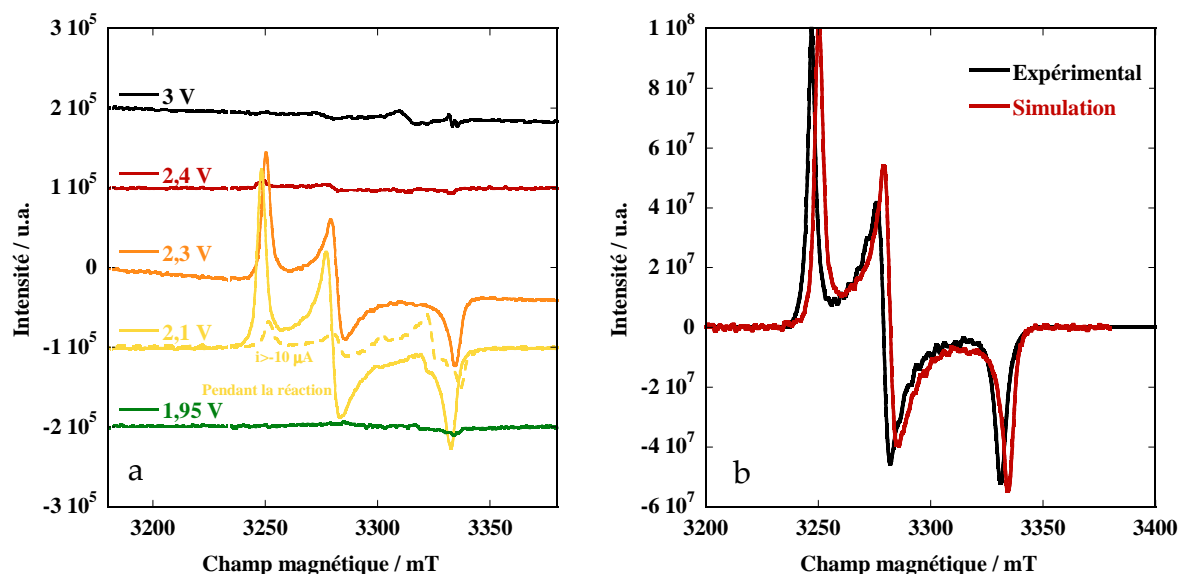
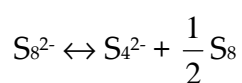


Figure 5-17. A gauche (a), évolution des spectres RPE (décalés en ordonnée), obtenus pour les solutions électrolytiques lorsque celles-ci ont été polarisées à différents potentiels entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li. Les mesures ont été réalisées à 100 K, à l'aide d'un appareillage Bruker (EMX, cavité ER-4192 ST, ER-4131 VT). La mesure à 2,1 V a été réalisée en deux temps: un prélèvement a été fait en cours de réduction ($i = -80 \mu A$), puis en fin de réaction ($i > -10 \mu A$). A droite (b), superposition des spectres RPE (zoom sur la région 3200-3400 mT), obtenus de manière expérimentale et par simulation. La bonne adéquation des spectres a permis de valider les paramètres de simulation, *i.e.* g_x , g_y , g_z et g_{moy} .

5.3.3 Discussion

5.3.3.1 Polarisation à 3 V vs. Li⁺/Li

Lorsque la cellule est polarisée à 3 V vs. Li⁺/Li, les seules espèces détectées en UV ainsi qu'en HPLC sont les composés S₈ (280 nm), S₈²⁻ (560 nm) et S₄²⁻ (420 nm). Ces résultats sont en partie logiques, puisque la matière active est sensée être, à ce potentiel, dans son état le plus oxydé. Concernant le composé S₄²⁻, sa présence n'était pas attendue, mais a pu être associée à un processus de dismutation mettant en jeu une espèce intermédiaire, probablement S₈²⁻, selon la réaction:

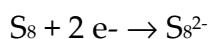


Les bandes UV-visible des composés S₄²⁻ et S₈²⁻ ne sont pas très intenses. Par conséquent, nous avons supposé que ces espèces n'étaient pas présentes en grande quantité. Concernant les données de RPE, nous ne détectons pas de signal sur le spectre, confirmant l'absence d'espèces paramagnétiques à ce potentiel.

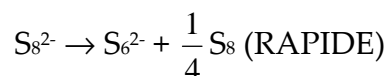
5.3.3.2 Polarisation à 2,4 V vs. Li⁺/Li

Lorsque la réduction du soufre débute, *i.e.* en appliquant à la cellule un potentiel de 2,4 V vs. Li⁺/Li, la bande du soufre élémentaire (280 nm) diminue, tandis que de nouvelles bandes apparaissent à 470, 350, 300 et 260 nm, attribuées au composé S₆²⁻. Nous suspectons également l'apparition d'une bande à 450 nm, attribuée au composé S₅²⁻. Ainsi, ces spectres UV-visible indiquent bien une consommation du soufre élémentaire, et la production de polysulfures à chaînes longues pour ce début de réduction du soufre.

En revanche, et de manière inattendue, les spectres UV-visible n'indiquent pas, à ce potentiel, la présence à 560 nm du composé S₈²⁻ (en quantité significative). Par conséquent, ces résultats ne semblent pas, à première vue, en accord avec les publications sur le sujet, qui s'accordent toutes à dire que la première étape de réduction du soufre est liée à la réaction électrochimique:

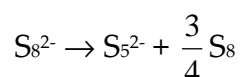
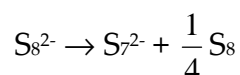
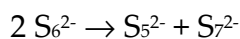


Nous pouvons expliquer ces résultats par le fait que le composé S_8^{2-} , une fois produit par voie électrochimique (réaction limitante), se dismute immédiatement (réaction rapide), selon la réaction suivante:



Cette réaction de dismutation permet en effet d'expliquer l'absence du composé S_8^{2-} , même si produit par voie électrochimique, mais également la formation de S_6^{2-} . Ces résultats sont également en accord avec le mécanisme réduction du soufre proposé par Kolosnitsyn *et al.*²²¹

De même, d'autres réactions de dismutation peuvent se produire en solution. Toutefois, beaucoup d'équilibres chimiques sont rapportés dans la littérature, et leur identification est délicate. Ainsi, plusieurs équilibres semblent probables, tels que:



Ces réactions permettent d'expliquer la présence du composé S_5^{2-} , détecté par UV-visible. Cependant, la présence du composé S_7^{2-} reste discutable, puisque nous n'avons pas identifié l'espèce sur nos signaux UV-visible. Ainsi, nous ne savons pas si cette espèce est impliquée, ou non, dans les équilibres de dismutation.

5.3.3.3 Polarisation à 2,3 V vs. Li⁺/Li

Poursuivant la réduction des composés soufrés, *i.e.* appliquant un potentiel de 2,3 V vs. Li⁺/Li, les bandes UV-visible du composé S_6^{2-} continuent à croître (de même que celle du composé S_5^{2-} ?), indiquant que la réaction électrochimique ($\rightarrow S_8^{2-}$), ainsi que les dismutations, se poursuivent. Nous pouvons constater l'apparition d'une nouvelle bande UV-visible à 617 nm, attribuée au radical S_3^{\bullet} . Ce résultat est cohérent puisque ce composé est connu pour être formé par antidismutation de S_6^{2-} .^{62,215}



Ce résultat est également en accord avec les données de RPE enregistrées, puisque le spectre présente dorénavant un signal intense, indiquant la présence d'une ou plusieurs espèce(s) paramagnétique(s). Ce signal a pu être modélisé et caractérisé, comme présenté sur la Figure 5-17-b. Il s'avère lié à l'existence d'une population

unique de radicaux, et caractéristique d'un système rhombique $S=1/2$, avec pour paramètres $g_x = 2,0011$, $g_y = 2,0329$, $g_z = 2,0529$ et $g_{av} = 2,029$. Cette réponse a pu être associée, grâce aux données de la littérature,^{214,222,223,224} à l'existence du composé $S_3^{\bullet-}$, confirmant l'attribution de la bande UV-visible à 617 nm.

Ce composé n'était pas (ou peu) détecté à 2,4 V (signal RPE très faible), bien que le dianion S_6^{2-} l'était. Par conséquent, le radical n'est détecté que lorsque l'espèce anionique est présente en grande quantité.

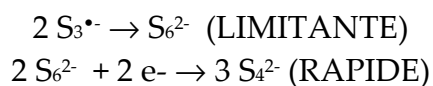
Au final, nous constatons bien, pour cette première étape de réduction du soufre, l'existence majoritaire de polysulfures à chaînes longues, qui sont également en équilibre avec des polysulfures à chaînes plus courtes, par réactions de dismutation et d'antidismutation.

5.3.3.4 Polarisation à 2,1 V vs. Li⁺/Li

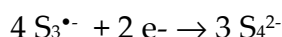
La seconde étape de réduction a été étudiée en polarisant la cellule à 2,1 V vs. Li⁺/Li. Il convient de noter que, dans ce cas, les analyses UV-visible ont été réalisées avant la fin des mesures de chronoampérométrie, *i.e.* avant que le courant ne soit supérieur à -10 μ A. En effet, nous nous sommes aperçus, au cours de nos expériences, qu'une partie des espèces précipitait en solution. Par conséquent, nous avons souhaité nous affranchir de la présence de ces espèces solides, et avons choisi de réaliser les mesures UV-visible en cours de polarisation ($i = -80 \mu$ A soit $i = i_{\text{initial}}/25$). Nous avons toutefois cherché à affiner nos résultats, en réalisant deux mesures de RPE, une en cours de polarisation, et une seconde en fin de réaction ($i > -10 \mu$ A).

Pour cette valeur de potentiel, une diminution de la longueur de chaîne des polysulfures en présence est observée. Les bandes UV-visible du composés S_6^{2-} (470, 350, 300 et 260 nm) décroissent, au profit des bandes attribuées aux composés S_3^{2-} (340 nm) et S_4^{2-} (420 nm). De plus, la bande caractéristique du composé $S_3^{\bullet-}$ augmente par rapport aux mesures faites à 2,3V, en accord avec le spectre RPE obtenu hors équilibre ($i = -80 \mu$ A). Nous avons donc, en passant de 2,3 à 2,1 V vs. Li⁺/Li, une quantité de $S_3^{\bullet-}$ qui augmente, tandis que celle du S_6^{2-} diminue considérablement. Puis, la quantité de $S_3^{\bullet-}$ diminue au cours de cette seconde étape, comme en témoigne les mesures de RPE obtenues à l'équilibre, *i.e.* quand $i > -10 \mu$ A.

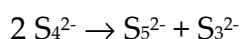
Au final, nous pouvons proposer le mécanisme suivant pour cette étape de réduction:



Les différences de constantes d'équilibre entre ces deux réactions nous permettent d'expliquer la raison pour laquelle nous ne détectons plus le composé S_6^{2-} (intermédiaire consommé rapidement, donc présent en très faible quantité). Une fois produit par association de $S_3^{\bullet-}$, il est immédiatement consommé par réaction électrochimique et formation de S_4^{2-} , ce qui donne au final la réaction suivante:



Ce mécanisme peut être complété par une ou plusieurs réactions de dismutation, qui permettraient d'expliquer la présence, notamment, de S_3^{2-} :



L'espèce S_3^{2-} est probablement moins soluble dans les électrolytes, que les analogues à chaînes longues.²²¹ Par conséquent, une partie des espèces précipite dans l'électrolyte au cours de la polarisation, ce qui explique pourquoi nous avons choisi de réaliser nos mesures d'UV-visible en cours de chronoampérométrie.

Notons que l'hypothèse selon laquelle des équilibres de dismutation et d'antidismutation sont mis en jeu lors des étapes de réduction, permet de confirmer les données de voltammétrie cyclique présentées dans la section 5.1.2. En effet, la composition de l'électrolyte en polysulfures dépend du potentiel qui lui est appliqué, mais également du facteur cinétique (temps qu'il est laissé aux espèces pour réagir). Ainsi, les profils de voltammétrie évoluent logiquement en fonction de la vitesse de balayage.

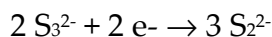
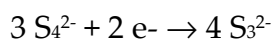
5.3.3.5 Polarisation à 1,95 et 1,5 V vs. Li^+/Li

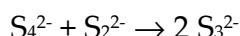
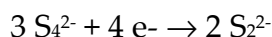
La troisième étape de réduction du soufre a été étudiée en appliquant un potentiel de 1,95 V vs. Li^+/Li . De même que pour les mesures à 2,1 V, nous avons choisi de réaliser les caractérisations UV-visible en cours de polarisation, afin de s'affranchir de la présence d'espèces solides en solution.

Nous constatons que la bande UV-visible à 617 nm, caractéristique du radical $S_3^{\bullet-}$, est considérablement diminuée, en accord avec la disparition du signal RPE correspondant. Ces résultats nous indiquent donc que le radical a été consommé au cours de la seconde étape de réduction. De même, les bandes UV-visible des composés à chaînes longues ou intermédiaires, tels que S_6^{2-} (470, 350, 300 et 260 nm), S_5^{2-} (450 nm) et S_4^{2-} (420 nm), diminuent considérablement, au profit des bandes caractéristiques des composés S_3^{2-} (340 nm) et S_2^{2-} (265 nm), illustrant encore une fois le phénomène de réduction de la longueur de chaîne. Ainsi, les polysulfures à chaînes courtes sont produits au cours de cette troisième étape. Peu solubles, ils

précipitent dans l'électrolyte, ce qui explique la raison pour laquelle nous n'avons pas non plus enregistré de spectres UV-visible en fin de chronoampérométrie.

Nous pouvons proposer deux mécanismes électrochimiques pour cette dernière étape de réduction:



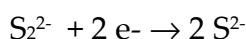


Concernant les analyses HPLC à 1,95 V *vs.* Li⁺/Li, celles-ci ont été réalisées en deux temps: hors équilibre (*i* = 80 μA soit *i* = *i*_{initial}/25), *i.e.* en même temps que l'analyse UV-visible, puis en fin de polarisation, *i.e.* *i* > -10 μA. Ainsi, sur le premier chromatogramme, nous constatons effectivement une réduction de la longueur de chaîne des polysulfures, comme mis en évidence par spectroscopie UV-visible, puisque seuls les composés S₅²⁻, S₄²⁻, S₃²⁻ et S₂²⁻ sont observables.

En revanche, le chromatogramme obtenu en fin d'expérience ne présente aucun pic, et ne permet donc pas d'identifier les espèces en présence. Ce résultat est important puisqu'il confirme la précipitation des espèces en fin de décharge, discutée dans les chapitres précédents. Une analyse HPLC de la solution électrolytique après polarisation à 1,5 V *vs.* Li⁺/Li a permis de confirmer ces résultats, puisqu'aucune espèce n'a pu être détectée en solution non plus.

Ces résultats sont logiques puisque les polysulfures de lithium à chaînes courtes sont bien connus pour être peu voire insolubles dans les électrolytes de type éther.^{163,221} Ainsi, les phénomènes de précipitation des espèces en fin de décharge et de passivation de l'électrode positive de soufre semblent bien être les principales limitations de l'accumulateur Li/S (cf. chapitres 2, 3 et 4).

L'absence de pics HPLC, en fin de réduction, indique donc la présence d'espèces insolubles. Par conséquent, le composé Li₂S est probablement produit au cours de cette étape de réduction, même si non détecté au cours de notre étude. Ainsi, une troisième réaction électrochimique peut être ajoutée, telle que:



Après discussion des résultats obtenus au cours de cette étude, nous présentons, dans le paragraphe suivant, un bilan du mécanisme possible de réduction du soufre.

5.3.4 Bilan - Proposition d'un mécanisme de réduction du soufre

Ces analyses ont permis de pointer la difficulté d'étudier le mécanisme de réduction du soufre, puisque celui-ci est associé à des équilibres électrochimiques mais également chimiques. Toutefois, l'ensemble des analyses UV-visible, HPLC et RPE nous a permis de proposer un mécanisme possible de réduction du soufre élémentaire par le lithium métal en électrolyte TEGDME. Nous présentons le bilan de ce mécanisme dans la suite du document. Nous calculons également les quantités de courant échangées, associées aux différentes étapes, que nous confrontons avec les données expérimentales de nos courbes de cyclage.

En ce qui concerne les équilibres de dismutation, l'étude de ces mécanismes s'est avérée complexe, puisqu'il est difficile de connaître réellement les équilibres en jeu. Cependant, nous proposons tout de même, dans ce mécanisme-bilan, des réactions de dismutation probables.

Nous avons reporté ces différentes réactions sur la courbe de cyclage expérimentale d'un accumulateur Li/S, présentée sur la Figure 5-18. De même, les capacités théoriques associées aux différentes étapes, ainsi que les espèces majoritairement présentes, sont données sur cette figure bilan.

Mécanisme possible de réduction du soufre

▪ 1^{ère} étape

Réaction électrochimique	$S_8 + 2 e^- \rightarrow S_8^{2-}$ (LIMITANTE)
Dismutation simultanée	$S_8^{2-} \rightarrow S_6^{2-} + \frac{1}{4} S_8$ (RAPIDE)
Réaction électrochimique globale	$S_8 + 2 e^- \rightarrow S_6^{2-} + \frac{1}{4} S_8$
Capacité de stockage massique	= 279 mAh.gs⁻¹
Autres (anti)dismutations probables	$S_6^{2-} \rightarrow 2 S_3^{\bullet-}$ $2 S_6^{2-} \rightarrow S_5^{2-} + S_7^{2-}$ (?) ...

▪ 2^{ème} étape

Réaction électrochimique	$2 S_6^{2-} + 2 e^- \rightarrow 3 S_4^{2-}$ (RAPIDE)
Antidismutation simultanée	$2 S_3^{\bullet-} \rightarrow S_6^{2-}$ (LIMITANTE)
Réaction électrochimique globale	$4 S_3^{\bullet-} + 2 e^- \rightarrow 3 S_4^{2-}$
Capacité de stockage massique	= 140 mAh.gs⁻¹
Autres (anti)dismutations probables	$2 S_4^{2-} \leftrightarrow S_3^{2-} + S_5^{2-}$ (?) ...

▪ 3^{ème} étape

Réactions électrochimiques (simultanées ou successives)	$3 S_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow 4 S_3^{2-}$ $2 S_3^{2-} + 2 e^- \rightarrow 3 S_2^{2-}$ $S_2^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 S^{2-}$
Ou	$S_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 S_2^{2-}$ $S_2^{2-} + S_4^{2-} \leftrightarrow 2 S_3^{2-}$ $S_2^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 S^{2-}$
Réaction électrochimique globale	$S_4^{2-} + 6 e^- \rightarrow 4 S^{2-}$
Capacité de stockage massique	= 1256 mAh.gs⁻¹

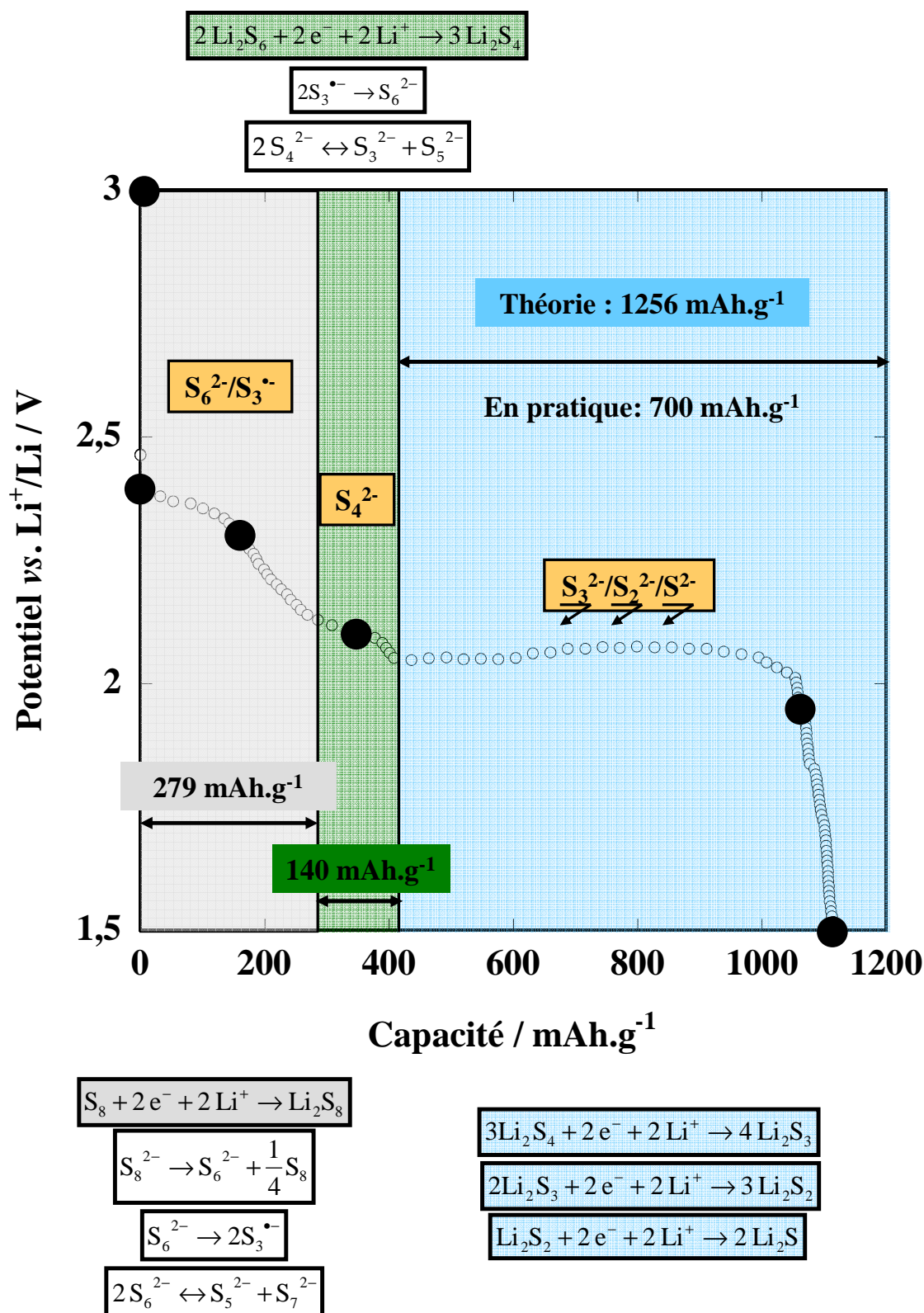


Figure 5-18. Bilan du mécanisme de réduction du soufre par le lithium métal, proposé à partir des résultats UV-visible, HPLC et RPE. Les composés majoritairement présents dans l'électrolyte, aux différents potentiels, sont rappelés sur la figure. Chaque étape du processus de réduction est caractérisée par ses réactions électrochimiques, et sa capacité **théorique** de stockage. Les dismutations/antidismutations, pouvant se produire en parallèle des réactions électrochimiques, sont également présentées sur la figure.

Nous constatons une bonne adéquation entre la longueur des deux premiers plateaux et les capacités théoriques de stockage des deux premières étapes, calculées à partir des mécanismes de réduction proposés. De même, la capacité théorique estimée pour ce premier plateau de décharge correspond parfaitement à la valeur calculée, par voltammétrie cyclique, pour ce premier processus redox (cf. paragraphe 5.1.2). Grâce à cela, nous pouvons valider les conclusions de notre étude, en ce qui concerne l'attribution des bandes UV-visible et la détermination des mécanismes chimiques et électrochimiques de décharge.

Nous constatons que la longueur (expérimentale) du dernier plateau de décharge ne correspond pas à la capacité théorique calculée à partir du mécanisme proposé. Ce résultat est cohérent avec la conclusion générale de ces travaux, à savoir que la capacité de stockage pratique des accumulateurs Li/S est limitée par la précipitation des espèces, et par la passivation de l'électrode positive en fin de décharge. En effet, les deux premières étapes sont conformes aux attentes, puisqu'elles se produisent en majeure partie à l'état liquide. En revanche, le troisième plateau est logiquement raccourci, en raison de la précipitation des polysulfures à chaînes courtes isolants, et de la passivation de l'électrode positive. Cette étude a donc permis de confirmer les limitations précédemment énoncées, d'expliquer la fin prématurée de ce troisième plateau, et de justifier l'obtention d'une capacité de décharge inférieure à la valeur théorique.

5.4 Conclusion

Les données de la littérature, ainsi que nos résultats expérimentaux, ont mis en évidence la nécessité d'étudier le mécanisme de réduction du soufre en électrolyte organique. Une étude préliminaire a permis de définir différentes techniques complémentaires pour l'analyse des solutions de polysulfures de lithium. Celle-ci a également été l'occasion de rendre compte de la difficulté d'analyser ces solutions, en raison des équilibres complexes, chimiques et électrochimiques, mis en jeu. Néanmoins, le couplage de ces techniques s'est avéré relativement puissant. Ainsi, les études UV-visible et HPLC ont permis de déterminer la nature des dianions polysulfures en présence, tandis que la spectroscopie RPE a permis la caractérisation des radicaux polysulfures en solution. Nous avons donc pu proposer un mécanisme possible pour la réduction du soufre élémentaire par le lithium métal en électrolyte TEGDME.

Le mécanisme de réduction proposé comporte trois étapes, et implique une multitude d'espèces, que ce soit par réactions électrochimiques ou par dismutations/antidismutations. La première étape consiste en la production de S_8^{2-} , à partir du composé S_8 , espèce anionique qui se dismute ensuite rapidement en S_6^{2-} et en $S_3^{\bullet-}$. La capacité de stockage massique, associée à cette étape, est de 280 mAh.g^{-1} environ. La seconde étape est liée à la consommation des espèces S_6^{2-} et $S_3^{\bullet-}$, et la production de S_4^{2-} . Seul le composé S_6^{2-} est impliqué dans la réaction électrochimique, mais celui-ci n'est pas observé en raison de la conversion limitante $2S_3^{\bullet-} \rightarrow S_6^{2-}$. La capacité de stockage massique, associée à cette étape, est cette fois de 140 mAh.g^{-1} . Enfin, nous avons mis en évidence la production de polysulfures de lithium à chaînes courtes en fin de décharge, dont une partie est insoluble dans l'électrolyte et précipite. Le composé Li_2S n'a pas pu être détecté lors de l'étude, mais celui-ci est forcément produit en fin de réduction puisqu'aucun composé soluble n'est détecté. La capacité de stockage massique théorique de cette étape est la plus importante, de 1256 mAh.g^{-1} . Cependant, celle-ci n'est pas obtenue en pratique, en raison de la précipitation des espèces en fin de décharge, et de la passivation de l'électrode positive.

Il est important de noter que les données de RPE ont permis de mettre en évidence l'existence d'un unique radical formé en solution au cours de la réduction du soufre, *i.e.* le $S_3^{\bullet-}$. De même, l'ensemble des données a permis de mettre en évidence la diminution graduelle de la longueur des chaînes de polysulfures au cours de la réduction.

Le mécanisme proposé est en parfait accord avec les conclusions tirées des études de voltammétrie cyclique et de cyclage galvanostatique. En effet, les capacités

théoriques de stockage des différentes étapes concordent avec les longueurs expérimentales des plateaux de décharge (excepté le dernier dont la fin prématurée est expliquée par la précipitation des espèces). De même, la complexité des équilibres de réaction (dismutation/antidismutation), mis en jeu dans ce mécanisme, explique l'évolution des courbes de voltammétrie avec la vitesse de balayage.

La bonne adéquation de cette étude avec nos résultats expérimentaux, de même qu'avec les données de la littérature, nous a permis de valider l'attribution des bandes UV-visible proposée dans notre étude préliminaire. En effet, en déterminant, grâce à cette attribution, un mécanisme logique de réduction du soufre par diminution de la longueur des chaînes polysulfures, nous avons validé nos hypothèses de travail. Enfin, outre le fait de déterminer un mécanisme potentiel de réduction du soufre, nous avons également confirmé nos conclusions précédentes, et validé l'hypothèse d'une limitation de la capacité de décharge par passivation totale de l'électrode positive en fin de décharge.

-
- ²⁰⁸ - E. Levillain, F. Gaillard, J.P. Lelieur, *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1997) 243-250
²⁰⁹ - H.S. Ryu, H.J. Ahn, K.W. Kim, J.H. Ahn, J.Y. Lee, E.J. Cairns, *J. Power Sources*, **140** (2005) 365-369
²¹⁰ - S.E. Cheon, S.S. Choi, J.S. Han, Y.S. Choi, B.H. Jung, H.S. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A2067-A2073
²¹¹ - J.Y. Luo, W.J. Cui, P. He, Y.Y. Xia, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 760-765
²¹² - F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, **36** (1998) 159-175
²¹³ - V.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS*, **17** (1942) 257
²¹⁴ - S.I. Tobishima, H. Yamamoto, M. Mastuda, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 1019-1029
²¹⁵ - P. Leghié, E. Levillain, J.P. Lelieur, A. Lorriaux, *New J. Chem.*, **20** (1996) 1121-1130
²¹⁶ - R. Steudel, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3905-3945
²¹⁷ - D. Rizkov, O. Lev, J. Gun, B. Anisimov, I. Kuselman, *Accred. Qual. Assur.*, **9** (2004) 399-403
²¹⁸ - A. Kamyshny, A. Goifman, J. Gun, D. Rizkov, O. Lev, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2004) 6633-6644
²¹⁹ - A. Kamyshny, I. Ekeltchik, J. Gun, O. Lev, *Anal. Chem.*, **78** (2006) 2631-2639
²²⁰ - N.G. Heatley, E.J. Page, *Anal. Chem.*, **24** (1952) 1854
²²¹ - V.S. Kolosnitsyn, E.V. Karaseva, D.Y. Seung, M.D. Cho, *Russ. J. Electrochem.*, **38** (2002) 1314-1318
²²² - J. Goslar, S. Lijewski, S.K. Hoffmann, A. Jankowska, S. Kowalak, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 204504-1-11
²²³ - D. Arieli, D.E.W. Vaughan, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 5776-5788
²²⁴ - R. Fehrmann, S. Von Winbush, G.N. Papatheodorou, R.W. Berg, N.J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3396-3400

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés au développement d'accumulateurs Li/S, sujet d'actualité au sein de la communauté scientifique. L'objectif de cette thèse était d'accéder à une meilleure compréhension du système Li/S, de son fonctionnement et de ses principales limitations. Ainsi, différents paramètres ont été étudiés, afin de déterminer leur influence sur la réponse électrochimique des accumulateurs Li/S. La composition de l'électrode positive et la formulation de l'électrolyte liquide ont tout d'abord été considérées. En parallèle, une étude plus fondamentale du mécanisme de décharge a été menée, contribuant à la compréhension du système Li/S et de ses spécificités.

Le fonctionnement de l'accumulateur Li/S est complexe, en raison de son mécanisme de charge/décharge unique. En effet, le soufre ne se comporte pas comme un matériau classique d'intercalation ou d'alliage, et change d'état physique au cours du cyclage. Il se trouve sous forme solide à l'état complètement chargé ou déchargé, *i.e.* sous forme de soufre élémentaire S_8 ou de sulfure de lithium Li_2S , tandis que les intermédiaires réactionnels, espèces ioniques ou radicalaires, sont solubles dans l'électrolyte. Le mécanisme de décharge passe donc par une étape de dissolution de la matière active, lorsque le soufre élémentaire est réduit pour former des polysulfures de lithium (en présence d'une électrode négative contenant du lithium) à chaînes longues. Au fur et à mesure de la réduction du soufre, la longueur de chaîne des polysulfures diminue en solution. En fin de décharge, les polysulfures à chaînes courtes, de type Li_2S_2 et Li_2S , sont produits, et précipitent à l'interface électrode/électrolyte, entraînant un retour à l'état solide de la matière active.

Confirmée tout au long de ces travaux, la précipitation des polysulfures de lithium à chaînes courtes nous a semblé être au cœur de la problématique du Li/S. En effet, les espèces produites en fin de décharge sont insolubles, mais également isolantes électroniques. Elles passivent donc, une fois formées, l'électrode positive. Ainsi, cette dernière devient progressivement inactive en certains endroits, voire totalement inactive si la passivation est totale.

Conclusion générale

Constatant que tous les résultats pouvaient effectivement être reliés à la précipitation des polysulfures en fin de décharge, ces travaux ont donc permis de conclure quant aux principales limitations du système Li/S:

- La **capacité de décharge** des accumulateurs Li/S est limitée par la quantité d'espèces insolubles pouvant précipiter en fin de décharge à la surface de l'électrode positive. Cette quantité est dépendante de la **solubilité** des espèces à chaînes courtes **dans l'électrolyte**, et de la **surface spécifique d'électrode positive** pouvant accueillir ce dépôt.
- La **tenue en cyclage** des accumulateurs Li/S est dictée par l'évolution de la **morphologie de l'électrode positive**. Elle n'est pas satisfaisante pour des électrodes composites préparées de manière conventionnelle, en raison de la dissolution de la matière active au cours de la première décharge, qui induit d'importants changements de morphologie de l'électrode de soufre. L'étape de dissolution induit un effondrement de la structure poreuse de l'électrode, une **perte de matière carbonée** (dispersion dans l'électrolyte), et une réduction de la surface **spécifique**.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la composition de l'électrode positive sur la réponse électrochimique du système. Dans le cadre de nos études, la source de soufre et le prétraitement de la matière active n'ont eu aucune influence notoire sur les performances des cellules Li/S. Ces paramètres ne modifient ni la solubilité des espèces en fin de décharge, ni la surface spécifique de l'électrode positive (changements mineurs). Ainsi, ils n'influencent pas la quantité d'espèces pouvant précipiter en fin de décharge, ni la capacité.

Au contraire, notre étude sur la composition en additif carboné s'est avérée nettement plus prometteuse, et a permis d'augmenter significativement la capacité de première décharge des accumulateurs Li/S. En effet, la surface développée de l'électrode de soufre dépend du pourcentage de noir de carbone qu'elle inclue. Ainsi, le passage de 10 à 45% de carbone a permis d'augmenter la capacité de décharge des accumulateurs, de 800 à 1100 mAh.g⁻¹. Dans la même optique, l'utilisation d'un carbone divisé a également conduit à une amélioration de la capacité des accumulateurs Li/S, grâce à une augmentation de la surface développée d'électrode (à taux d'additif constant). En revanche, l'emploi de matériaux carbonés nanoporeux, présentant une surface spécifique interne importante, ne s'est pas avéré fructueux, puisque cette dernière n'est pas accessible aux polysulfures de lithium.

La mise en forme de l'électrode s'est également avérée primordiale pour les performances électrochimiques du système, puisqu'elle fixe la porosité et la surface spécifique de l'électrode positive. L'étape de calandrage a été supprimée pour les électrodes de soufre, afin de conserver une surface développée maximale.

Conclusion générale

Cependant, la géométrie classique d'électrode composite n'est pas satisfaisante pour le cas particulier du soufre. La morphologie initiale de l'électrode de soufre est détruite dès le début de la décharge (lors de la dissolution de la matière active), et la tenue en cyclage des électrodes composites est faible.

De meilleurs résultats ont été obtenus en modifiant l'architecture de l'électrode positive. En effet, comme présenté dans le quatrième chapitre, l'utilisation de collecteurs de courant poreux, présentant une morphologie stable en cyclage, en combinaison d'un électrolyte contenant des polysulfures de lithium, s'avère être la meilleure solution à l'heure actuelle en termes de tenue en cyclage. Les collecteurs de courant, faisant alors office d'électrodes positives, sont initialement poreux et sans soufre, leur structure ne s'effondre donc pas lors du cyclage. Au contraire, ils permettent d'accueillir un dépôt de matière active solide en fin de charge et de décharge, sans pour autant être dégradés. Ainsi, près de 1400 mAh.g⁻¹ sont obtenus grâce à l'utilisation d'une mousse de carbone comme électrode positive, avec une rétention de capacité de 85% après 10 cycles, contre seulement 50% pour une électrode composite. En outre, ce type de collecteurs peut présenter une surface développée importante, et offre donc la possibilité d'augmenter la capacité pratique des accumulateurs Li/S. Au cours de la thèse, nous nous sommes uniquement intéressés aux collecteurs commerciaux. Nous pouvons donc envisager, par la suite, la synthèse de collecteurs « à façon », offrant une surface développée importante, tout en assurant une diffusion facile de l'électrolyte au sein de la structure. Ces développements futurs pourraient s'inspirer, par exemple, des travaux de chimie sol-gel, permettant la synthèse de structures quasiment à la demande.

Nous avons également pu mettre en évidence, dans le troisième chapitre, l'influence considérable de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques des accumulateurs. Les électrolytes conventionnels à base de carbonates se sont avérés incompatibles avec le système Li/S. Les raisons de cette incompatibilité ont été attribuées à la réactivité carbonates/polysulfures de lithium, qui entraîne probablement une perte de l'activité électrochimique de la matière active. En parallèle, il semble que les polysulfures de lithium soient trop peu solubles dans ce type de solvant. Leur précipitation rapide et importante peut également être à l'origine du cyclage chaotique de l'électrode de soufre dans les carbonates. Par conséquent, ces résultats sont en désaccord avec les quelques rares publications rapportant l'utilisation possible de ces solvants pour le cyclage d'accumulateurs Li/S.

Au contraire, les solvants éthers semblent satisfaire les critères de stabilité et de solvation vis-à-vis de la matière active. Cette famille de solvant n'est pas communément employée dans les accumulateurs Li-ion, puisqu'elle présente une fenêtre de stabilité électrochimique souvent trop faible. En revanche, l'utilisation des éthers est compatible avec l'application Li/S, puisque le potentiel de fonctionnement des cellules reste compris entre 1,5 et 3 V *vs.* Li⁺/Li.

Conclusion générale

Nous avons pu constater que la nature du solvant jouait un rôle particulièrement important sur la capacité de décharge des électrodes de soufre, puisque celle-ci fixe la solubilité des intermédiaires polysulfures dans l'électrolyte. En considérant différentes structures de type éther, nous avons pu relier la capacité de décharge obtenue, aux propriétés de solvation des solvants. En effet, la solvation des sels de lithium par les éthers nécessite l'engagement de six atomes d'oxygène, et est favorable lorsque le nombre de molécules de solvant engagées est faible. Par conséquent, les propriétés de solvation augmentent avec la longueur de la chaîne oxygénée. Ainsi, les éthers linéaires à chaînes courtes ou cycliques, tels que le DME ou le DIOX, ne sont pas suffisamment solvatants pour les polysulfures de lithium, et leur utilisation entraîne une précipitation rapide des espèces en fin de décharge. L'électrode positive est alors rapidement passivée et la décharge écourtée. En pratique, les capacités obtenues ne dépassent pas 600 mAh.g⁻¹. En revanche, les éthers polymériques, tels que le TEGDME ou les PEGDME, offrent des capacités prometteuses, de l'ordre de 1200 mAh.g⁻¹. L'utilisation de ces éthers très solvatants permet d'augmenter la solubilité des polysulfures de lithium à chaînes courtes, et de retarder la passivation totale de l'électrode positive et la fin de la décharge.

Bien que moins solvant que les PEGDME, le DIOX s'est avéré être un co-solvant incontournable pour nos formulations, puisqu'il permet de diminuer notablement la viscosité des électrolytes préparés à base de TEGDME ou PEGDME. En revanche, ce solvant n'est pas complètement satisfaisant du fait de sa polymérisation. L'origine de ce mécanisme n'a pas été clairement identifiée, mais celle-ci est sans doute associée à plusieurs phénomènes combinés: polymérisation par oxydation électrochimique et/ou polymérisations cationique (traces d'acide HTFSI) ou radicalaire.

Au final, le choix de solvants de type PEGDME semble s'imposer pour les accumulateurs Li/S, en raison de leurs propriétés de solvation. Augmentant la longueur de la chaîne, nous augmentons en conséquence la capacité du solvant à solvater les polysulfures de lithium. Cependant, il convient tout de même de choisir une longueur de chaîne éther optimale, qui offre une solvation importante sans trop augmenter la viscosité de l'électrolyte. Pour les prochains développements, il s'agirait de poursuivre ce travail d'optimisation de la composition de l'électrolyte liquide, et tenter d'améliorer la capacité de décharge. Il pourrait s'agir d'un travail sur la nature du solvant, afin d'obtenir un optimum solvation/mobilité pour les polysulfures de lithium, ou sur l'ajout de co-solvants.

La composition en sel de lithium s'est également avérée déterminante pour les performances électrochimiques du système, pas tant en termes de capacité de décharge, mais plutôt en termes d'efficacité coulombique. Une composition en sel de LiTFSI trop faible induit une passivation insuffisante de l'électrode négative de lithium métal, et une réactivité polysulfures/lithium trop importante. Ainsi, afin de limiter la mise en place du mécanisme de navette redox, il convient d'introduire,

Conclusion générale

dans l'électrolyte, une concentration en LiTFSI suffisante. En pratique, une concentration de 1 mol.L^{-1} semble offrir un bon compromis en termes de conductivité, de passivation du lithium et de coût de l'électrolyte. De même, l'emploi d'additifs d'électrolyte permet d'agir sur la passivation de l'électrode négative et sur l'efficacité coulombique. Dans cette optique, l'additif LiNO_3 permet d'atteindre un rendement coulombique proche de 100% (80%, voire moins, en l'absence d'additif).

Enfin, les performances électrochimiques des systèmes Li/S sont également dictées par les caractéristiques du séparateur, puisque ce dernier fixe la quantité d'électrolyte contenue entre les deux électrodes. Ces résultats ont été mis en évidence lors de la réalisation de prototypes Li/S de 1 Ah, présentée dans le quatrième chapitre. Dans cette étude, nous cherchions à limiter le poids introduit par le séparateur et l'électrolyte liquide. Cependant, une quantité trop faible d'électrolyte entraîne une précipitation rapide des polysulfures à chaînes courtes, et une fin de décharge prématurée. En augmentant la quantité d'électrolyte (séparateur épais et poreux), nous avons pu obtenir des capacités en prototypes de l'ordre de celles obtenues pour les électrodes de soufre en piles boutons ($\sim 800 \text{ mAh.g}^{-1}$). Quelques travaux d'optimisation de la composition de l'électrode positive (formulation en voie aqueuse, avec ajout de 5% de fibres de carbone), de la composition de l'électrolyte (mélange de PEGDME/DIOX/ LiNO_3), de la nature du séparateur (fibres inorganiques), et de la quantité d'électrolyte (300 % d'excès), ont permis d'atteindre des densités d'énergie massique de l'ordre de 250 Wh.kg^{-1} (à régime lent de C/100, les électrodes de soufre épaisses étant peu conductrices). Néanmoins, ces travaux ont été réalisés en fin de thèse, et n'ont donc pas bénéficiés de suffisamment de temps. Ainsi, il conviendrait d'affiner, par exemple, la quantité d'électrolyte à ajouter dans les prototypes en fonction du grammage de l'électrode positive. Il faudrait également préparer des séparateurs « à façon », présentant des caractéristiques optimisées en termes de porosité, épaisseur et éventuellement nature chimique (ayant peu d'affinité pour les polysulfures, et limitant la mise en place du mécanisme navette).

L'ensemble des résultats, rappelés ci-dessus, a permis d'identifier les paramètres clefs du système Li/S, qui sont:

- Le pourcentage et la nature du noir de carbone de l'électrode positive
- Le calandrage de l'électrode positive
- La morphologie du collecteur de courant
- La nature du solvant et la quantité d'électrolyte
- La nature du séparateur

Certains paramètres agissent sur la surface développée de l'électrode positive, d'autres sur la capacité de l'électrolyte à solubiliser les polysulfures à chaînes courtes. Quoiqu'il en soit, l'ensemble des paramètres exerce un même effet sur le système, *i.e.* ils retardent la passivation totale de l'électrode positive et la fin de la décharge. Et

Conclusion générale

nos études de spectroscopie d'impédance montrent qu'il n'y a pas (ou peu) de perte de capacité liée au dépôt irréversible de Li_2S sur l'électrode négative en cyclage.

Enfin, le cinquième chapitre a été l'occasion de confirmer le phénomène de précipitation de la matière active en fin de décharge, attribué à la formation de polysulfures à chaînes courtes, tels que Li_2S_2 et Li_2S . Bien que complexe à étudier (nombreux équilibres en solution), un mécanisme de réduction du soufre par le lithium métal dans le TEGDME a été proposé, grâce à l'association de trois techniques d'analyse: l'UV-visible, l'HPLC et la RPE. Nous proposons un mécanisme de réduction en trois étapes, se produisant respectivement à 2,4-2,2, ~2,15 et ~2 V *vs.* Li^+/Li . Des intermédiaires réactionnels ont pu être identifiés: S_8^{2-} , S_6^{2-} et $\text{S}_3^{\bullet-}$ pour le premier processus, S_4^{2-} pour le second, et S_3^{2-} , S_2^{2-} et S^{2-} pour le dernier. Cependant, la provenance de ces espèces est difficile à déterminer, car associée à de nombreux équilibres de dismutation/antidismutation. Des études à basse température (-40°C) permettraient d'approfondir les connaissances sur le sujet, puisque certains équilibres de dismutation, contribuant à complexifier le système, seraient supprimés.

Outre les avancées significatives obtenues, tant en compréhension qu'en performances, ces travaux de thèse ont ouvert de nombreuses perspectives pour l'avenir de l'accumulateur Li/S , puisque nous avons pu dégager des axes d'amélioration prometteurs pour cette technologie. Le premier aspect à étudier serait l'emploi de collecteurs de courant poreux en tant qu'électrode positive, puisqu'il semble que ce type d'architecture offre simultanément une capacité de décharge élevée et une bonne tenue en cyclage. De même, il y aurait encore beaucoup d'améliorations à apporter sur la composition de l'électrolyte liquide, que ce soit sur la nature du solvant ou celle du séparateur. Quoiqu'il en soit, il semble qu'il y ait encore de belles perspectives de progression pour la technologie Li/S , laissant supposer que cette dernière puisse un jour atteindre une maturité suffisante pour envisager sa commercialisation.

Au cours de ces trois ans de thèse, nous avons pu nous rendre compte de l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour la technologie Li/S . Cet engouement s'explique aisément par les potentialités d'un tel système (bas coût, haute capacité), et s'est traduit par un nombre croissant de publications, exposés, brevets, investissements sur le sujet. Au vu des caractéristiques actuelles de l'accumulateur Li/S , il semble que l'application véhicule électrique ne soit pas envisageable à court ou moyen terme. En revanche, les applications stationnaires, aéronautiques et militaires semblent davantage réalistes à moyen terme, puisqu'elles n'ont pas les mêmes exigences en termes de sécurité et de cyclabilité que l'application véhicule. Par ailleurs, bien que moins performant sur le plan théorique que la technologie Li/air voisine, l'accumulateur Li/S présente tout de même l'avantage non négligeable d'être plus réaliste à moyen terme, et semble être définitivement pressenti comme alternative prometteuse aux accumulateurs Li -ion conventionnels.

- Résumé -
« Développement d'accumulateurs Li/S »

Ces travaux ont permis d'approfondir les connaissances du mécanisme de décharge peu conventionnel de l'accumulateur Li/S et de ses limitations. L'ensemble des résultats a convergé vers une unique conclusion, à savoir que le système Li/S est principalement limité par le phénomène de passivation de l'électrode positive en fin de décharge. Les polysulfures de lithium à chaînes courtes précipitent à la surface de l'électrode positive de soufre. Isolants électroniques, ils sont responsables de la perte progressive de surface active de l'électrode et de la fin prématurée de la décharge. Ainsi, les performances électrochimiques ont pu être significativement améliorées en travaillant sur la morphologie de l'électrode positive, et sur la composition de l'électrolyte. En augmentant la surface spécifique de l'électrode, la quantité de polysulfures de lithium qui peut précipiter en fin de décharge est augmentée, et la passivation totale de l'électrode est retardée. En augmentant la solubilité des polysulfures de lithium dans l'électrolyte, la précipitation des espèces est retardée et la décharge prolongée. Dans cette optique, les solvants de type PEGDME semblent être les plus prometteurs à ce jour. Enfin, un mécanisme possible de réduction du soufre en électrolyte de type éther a pu être proposé.

Mots clefs: Accumulateurs électrochimiques, Lithium/Soufre, Li/S, Limitations et mécanisme de décharge, Electrodes composites, Electrolytes organiques, Caractérisations des polysulfures de lithium

- Abstract -
« New insight into the Li/S rechargeable cell »

This work aimed at better understanding the Li/S cell discharge mechanism and its limiting parameters. A general conclusion was following from these data: the Li/S system is mainly limited by the passivation process of the sulfur positive electrode, occurring at the end of discharge. Insulating lithium polysulfides precipitate on the positive electrode surface, thus leading to a gradual loss of the electrode active surface and to the early end of discharge. As a consequence, the electrochemical performances can be significantly improved by working either on the positive electrode morphology or on the organic electrolyte composition. Increasing the specific surface of the positive electrode enables to increase the amount of polysulfide compounds that can precipitate on the electrode, thus delaying the full passivation of the sulfur electrode and the end of discharge. Working on the organic electrolyte composition enables to increase the polysulfide solubility and to prevent them from quickly precipitating, thus delaying the end of discharge too. To this purpose, PEGDME solvents seem to be quite promising. Finally, a possible mechanism for sulfur reduction in ether-based electrolytes could be proposed.

Key words: Batteries, Lithium/Sulfur, Li/S, Limiting parameters and discharge mechanism, Composite electrodes, Organic electrolytes, Lithium polysulfide characterization

Thèse préparée conjointement au:

- **Laboratoire Matériaux pour Batteries (CEA-LITEN)**

17, rue des martyrs
38054 Grenoble Cedex 9
FRANCE

- **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI)**

1130, rue de la piscine
BP75
38402 Saint Martin d'Hères
FRANCE